

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS



TESIS DOCTORAL

Simulación de agua confinada y electrolitos

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Alberto Zaragoza de Lorite

Directores

Ana Laura Benavides Obregón

Chantal Valeriani

Miguel Ángel González González

Madrid



UNIVERSIDAD
COMPLUTENSE
MADRID

**DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD DE LA TESIS
PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE DOCTOR**

D./Dña. Alberto Zaragoza de Lorite,
estudiante en el Programa de Doctorado Doctorado en Física,
de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de
Madrid, como autor/a de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor y
titulada:

Simulacion de agua confinada y electrolitos

y dirigida por: Ana Laura Benavides, Chantal Valeriani, Miguel Angel Gonzalez Gonzalez

DECLARO QUE:

La tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la Ley de Propiedad Intelectual (R.D. legislativo 1/1996, de 12 de abril, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Propiedad Intelectual, modificado por la Ley 2/2019, de 1 de marzo, regularizando, aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita.

Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad del contenido de la tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

En Madrid, a 5 de Septiembre de 2019

Fdo.:

Esta DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD debe ser insertada en
la primera página de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor.

Universidad de Guanajuato
División de Ciencias e Ingenierías
Departamento de Ingeniería Física

Universidad Complutense de Madrid
Facultad de Ciencias Físicas
Departamento de Estructura de la Materia, Física Térmica y
Electrónica.



Simulación de agua confinada y electrolitos

Memoria para optar
al grado de Doctor en Ciencias Físicas
realizada por

Alberto Zaragoza de Lorte

Directores:

Dr. Ana Laura Benavides Obregón
Departamento de Ingeniería Física

Dr. Chantal Valeriani
Departamento de Estructura de la materia, Física Térmica y Electrónica

Dr. Miguel Angel González González
Departamento de Química-Física

Madrid, 2019

Agradecimientos

Se vuelve a cerrar un ciclo y, como de costumbre toca agradecer el apoyo, los consejos, los debates y hasta las reprimendas a todas aquellas personas que han estado conmigo sin importar lo breve que haya sido su paso.

En primer lugar gracias a mi familia. Mucho me aguantan y me consienten, más de lo que soy capaz de valorar. Gracias padre, madre y Rafael. Aunque sea el hijo/hermano más distante que se pueda tener, es reconfortante sentir que aún me aguantáis (la que os ha caído conmigo). Esta tesis es más vuestra que mía.

No puedo olvidarme de mis amigos/compañeros de fatigas/colegas/coetáneos y simpatizantes. Los de siempre, “la familia que se elige” que han hecho de mi tiempo libre una inversión. Los responsables de que la soledad de la tesis fuera llevadera e incluso de que me olvidase de ella. Ig-Billy, Sumun, Jorge, Alfre, Alex, Beto y Juancho gracias por estar siempre, un momento, una cerveza, no importa siempre estáis. Esta tesis es vuestra también. Quizá no sea el mejor divulgador de ciencia y aún así lo valoráis. Un abrazo.

Por supuesto no podían faltar La Jefa, Ignacio, Víctor y demás gente del Hogar con quien he compartido vivencias que me han marcado hasta hoy. Gente con la que siempre aprendo algo y gente que siempre espera algo más de mí. Gracias a ellos recuerdo que hemos nacido para empresas mayores.

Leonesa, Friedrich y Ana. Sois lo mejor que me llevé de la carrera y que pretendo conservar siempre. No solo son buenos momentos, sois apoyo y aire fresco cuando lo necesito. Esta tesis os la dedico a vosotros.

Por último y no menos importante a mi/s director/as de tesis. Mac, gracias por despejarme la mente y pararme los pies en los momentos en los cuales me encierro en una idea. Gracias por enseñarme a ser más organizado (no se si en esto he progresado mucho). Gracias Ana Laura por enseñarme que hay vida más allá de la ciencia. Gracias por enseñarme a cuestionar lo publicado y a solo publicar aquello de lo que estoy seguro, ciencia bien hecha. Has sido mi apoyo durante mis estancias en México, gracias Ana Laura. La última, Chantal. A quien debo todo o casi todo lo que se. A quien debo mi vocación y mis ganas de trabajar cada día. El hambre por publicar, el hambre por estar en la frontera de la ciencia y por ser cada día mejor. Gracias Chantal porque sin ti la tesis no habría sido posible. Espero poder seguir trabajando y aprendiendo contigo.

Índice general

Agradecimientos	I
1. Resumen	1
1.1. Introducción	1
1.2. Objetivos	2
1.3. Resultados	3
1.4. Conclusiones	5
2. Summary	11
2.1. Introduction	11
2.2. Objectives	12
2.3. Results	13
2.4. Conclusions	14
3. Fundamento teórico	21
3.1. Dinámica molecular	21
3.1.1. Simulación de las propiedades de Bulk: Condiciones periódicas de contorno	22
3.1.2. Resolución de las ecuaciones de Newton: algoritmo de Verlet	23
3.1.3. Cálculo de fuerzas	24
3.1.4. Potencial de Lennard-Jones	25
3.1.5. Sumas de Ewald	26
3.1.6. Modelos de Simulación de Agua	28
3.1.7. Enlace de Hidrógeno en el agua	31
3.1.8. Momento dipolar del agua	32
3.1.9. Modelo de agua y NaCl : Modelo Madrid	34
3.2. Nucleación	35
3.2.1. Teoría Clásica de Nucleación	37
3.2.2. Aproximación a la nucleación por medio de la simula- ción molecular	40

ÍNDICE GENERAL

3.2.3. Integración Termodinámica	43
3.3. Propiedades de transporte	45
3.3.1. Viscosidad	45
3.3.2. Coeficiente de difusión	49
3.4. Velocidad del sonido	51
4. Tasas de nucleación y velocidad de crecimiento de cristal en la transición líquido-sólido bajo campos eléctricos	61
4.1. Resumen	61
4.2. Introducción	62
4.3. Detalles de simulación	63
4.4. Resultados	66
4.4.1. Diagrama de fases del hielo I_h -agua y nucleación de I_h .	66
4.4.2. Diagrama de fases del hielo I_{cf} -agua y nucleación de hielo I_{cf}	70
4.4.3. Efecto del campo eléctrico en la tasa de crecimiento de hielo	74
4.5. Discusión y Conclusiones	75
5. Estudio de dinámica molecular de agua TIP4P/2005 nano-confinada: cómo el confinamiento y la temperatura afectan a la difusión y a la viscosidad	87
5.1. Resumen	87
5.2. Introducción	88
5.3. Sistemas y metodología	90
5.3.1. Seleccionando la hidrofobicidad del potencial de interacción	90
5.3.2. Preparación del sistema	91
5.3.3. Propiedades estudiadas	92
5.4. Resultados	95
5.4.1. Perfiles de densidad	95
5.5. Perfiles de enlaces de Hidrógeno	100
5.6. Coeficiente de difusión	103
5.6.1. Viscosidad	106
5.7. Resumen y conclusiones	109
6. Propiedades estructurales y dinámicas del agua en condiciones de ultra-confinamiento	121
6.1. Resumen	121
6.2. Introducción	121
6.3. Detalles de simulación	122

6.4.	Resultados	125
6.4.1.	Perfiles de densidad	125
6.4.2.	Enlaces de Hidrógeno	126
6.4.3.	Coeficiente de difusión	128
6.5.	Viscosidad	130
7.	Efecto de la sal en las anomalías de agua a presión negativa	139
7.1.	Resumen	139
7.2.	Resultados numéricos	141
7.2.1.	Detalles de simulación	141
7.2.2.	Comparación entre Joung-Cheatham y el modelo Madrid	143
7.3.	Resultados experimentales	147
7.3.1.	Comparación entre agua pura y agua salada	150
7.4.	Discusión	151
7.4.1.	Comparación entre simulación y experimentos	152
7.4.2.	Origen del mínimo en la velocidad del sonido	154
7.5.	Conclusiones	156
8.	Conclusiones	165
A.	Tasas de nucleación y velocidad de crecimiento de cristal en la transición líquido-sólido bajo campos eléctricos	167
A.1.	Temperatura de fusión del hielo I_c/I_{cf} obtenida mediante la integración Gibbs-Duhem con movimientos orientacionales en la fase de hielo	168
A.2.	Polarización del hielo I_c	169
A.3.	Estimación del número de moléculas en el cluster	171
A.4.	Cálculo de la tasa de crecimiento del cluster	172
A.5.	Tasa de crecimiento cristalino para el TIP4P/2005	175
A.6.	Temperatura de melting del TIP4P/ICE bajo un campo eléctrico dependiente del tiempo	178
B.	Agua en confinamiento: Métodos numéricos y resultados experimentales	183
B.1.	Ángulo de contacto	183
B.2.	Relación Stokes-Einstein para sistemas confinados	184
B.3.	Medidas experimentales de RMN	185
C.	Efecto de concentración en C_V, C_p, κ_T y c evaluada en la pseudo-isócora	191

Capítulo 1

Resumen

1.1. Introducción

El agua es un elemento esencial para la vida. Aunque es la molécula más abundante en nuestro planeta existiendo en fases vapor, líquido y sólido, su diagrama de fases continúa siendo objeto de estudio debido a su complejidad: por ejemplo, el agua en fase sólida llega a existir hasta en 18 fases cristalinas.[6] Hasta ahora, se han llevado a cabo muchos estudios para resolver los desafíos que plantea el agua, como la supuesta existencia de una transición líquido-líquido [12, 17, 24, 25], la transición vítrea [7, 9, 19, 22] o la nucleación de hielo [10, 13, 18].

El agua congela a 0° (273 K) en condiciones normales de presión, sin embargo, es posible tener agua líquida metaestable subenfriada hasta -40°C (~ 233 K). Cuando la temperatura es suficientemente baja, la transición líquido-sólido tiene lugar, es decir, las moléculas de agua se organizan en pequeños embriones de hielo mediante un mecanismo denominado “nucleación”. Para que la nucleación ocurra, el líquido metaestable debe superar una barrera de energía libre y transformarse en la fase termodinámicamente más estable, el sólido, que en este caso también se conoce como hielo.

En agua pura, la nucleación homogénea, (sin paredes ni impurezas) es un evento raro debido al hecho que no se ha dado de conocer ni donde ni cuando va a aparecer el embrión de hielo) y, tiene lugar a temperaturas muy bajas (hasta 40° bajo cero). Por otro lado, la presencia de impurezas o paredes (nucleación heterogénea) disminuye la barrera de energía libre, facilitando la aparición del núcleo cristalino. En la primera parte de esta tesis doctoral se estudiará la nucleación homogénea de hielo en agua subenfriada intentando entender el efecto de un campo eléctrico externo en la nucleación de la fase sólida.

Debido a sus posibles aplicaciones industriales y biológicas [3, 14, 15],

el agua confinada se ha convertido en un tema central en las últimas décadas [1]. Sin embargo, a diferencia del agua “bulk”, no existe un diagrama de fases bien definido que describa el agua confinada debido al hecho que para cada tipo de confinamiento tendríamos que calcular un diagrama de fases distinto [21].

En los últimos años se han realizado un gran número de trabajos científicos acerca de las estructuras de agua que se forman en nanoconfinamiento así como de las propiedades dinámicas del agua en estas condiciones.[1] Aunque los estudios mencionados intentan explicar el comportamiento del agua en un amplio rango de sistemas confinados, existen discrepancias entre ellos. Estas diferencias se deben principalmente a la dificultad de llevar a cabo medidas experimentales a escala nanométrica que confirmen o refuten los cálculos y las predicciones teóricas. Por este motivo, existen pocos trabajos experimentales que estudian el agua en nanoconfinamiento [8, 11]. Con esto presente, la simulación molecular ha demostrado ser una herramienta muy útil para el estudio del agua en estas condiciones. Sin embargo, hay discrepancias en la literatura también en los resultados obtenidos mediante simulación. Existen factores relevantes y a tener muy en cuenta como el modelo de agua utilizado, la interacción pared-agua o las condiciones termodinámicas como la densidad del sistema, las cuales afectan a los resultados obtenidos. A partir de este punto, esta tesis pretende ser un marco de referencia para futuros trabajos analizando un amplio espectro de confinamientos y teniendo el agua como sistema de referencia, ya sea agua pura o disoluciones salinas.

Introducir sal (iones) en agua genera un nuevo escenario. El agua salada constituye el 71 % de la superficie de la Tierra y debido a su relevancia para la vida, se han llevado a cabo numerosos estudios para comprender sus propiedades en distintas condiciones [2, 5, 20, 23].

Con el fin de comparar con medidas experimentales y estudios previos [16] en la ultima parte de esta tesis , se han calculado funciones respuesta como la capacidad calorífica a presión y volumen constante (C_p) y (C_V respectivamente), la compresibilidad isoterma (κ_T) y la velocidad del sonido para el agua con concentraciones de NaCl [4] 0.7m and 1.2m.

1.2. Objetivos

Al inicio de este trabajo predoctoral, los objetivos marcados fueron los siguientes:

1. Estudio del efecto del campo eléctrico en la nucleación de hielo. Para tal efecto, se ha utilizado la técnica de “Seeding” para estimar la energía

interfacial (γ), la barrera de energía libre (ΔG) así como la tasa de nucleación (J).

2. Investigar el comportamiento del agua confinada. Se analizaron la estructura y la dinámica del agua confinada en sistemas planos y en el interior de nanotubos, ambos hidrofóbicos. En particular se calcularon propiedades como el perfil de densidad, los enlaces de hidrógeno, la viscosidad y el coeficiente de difusión.
3. Comprender el comportamiento del agua en sistemas ultra-confinados. Preparamos cinco sistemas nanométricos para estudiar el comportamiento del agua en estas condiciones. En este caso, el agua nunca recupera la estructura de bulk y presenta propiedades inusuales. En este proyecto, hemos estudiado las mismas propiedades que en el trabajo anterior (objetivo 2) y también exploramos el efecto de curvatura en los resultados calculados.
4. Cálculo de las propiedades respuesta y sus anomalías de agua salada utilizando el modelo Madrid para simular sal en agua. Con el fin de comparar con los experimentos del Prof. Caupin (Univ. Lion), se han calculado la capacidad calorífica a volumen (C_V) y presión (C_p) constantes, la compresibilidad isoterma (κ_T) y la velocidad del sonido (c).

1.3. Resultados

Basadas en los objetivos mencionados anteriormente, se discutirán los principales resultados obtenidos:

1. Estudio de la nucleación de hielo bajo campos eléctricos

En este trabajo se ha estudiado la influencia de campos eléctricos en la nucleación homogénea de hielo. Mediante este estudio se ha demostrado que la fase estable de hielo en condiciones normales (hielo I_h) no crece bajo campos eléctricos. Esta fase se ve impedida requiriendo un mayor subenfriamiento para que el crecimiento de esta fase tenga lugar. En los modelos de agua utilizados en este trabajo, TIP4P/2005 y TIP4P/Ice, los campos eléctricos débiles (hasta 0.1 V/nm) a penas tienen influencia en el comportamiento del agua. A medida que el valor del campo aumenta, el tiempo de respuesta del sistema disminuye y éste tiende a polarizarse. El trabajo se ha realizado con un valor de campo eléctrico de $E = 0.3$ V/nm. Bajo estas condiciones, la nucleación de hielo I_h se

produce a un supercooling muy alto, produciéndose un efecto competitivo entre la temperatura y el campo eléctrico. A supercooling bajos y en presencia de $E = 0.3 \text{ V/nm}$, la fase estable es un hielo ferroeléctrico denominado hielo I_{cf} . En el estudio de nucleación llevado a cabo en esta tesis mediante la técnica de “Seeding” se ha demostrado que la barrera de energía libre y la tasa de nucleación equivalen a las obtenidas para la nucleación del hielo I_h en ausencia de campo [26].

2. Estudio de dinámica molecular de agua TIP4P/2005 nanoconfinada en sistemas hidrofóbicos

En este trabajo se han estudiado las propiedades dinámicas y estructurales del agua en nanoconfinamiento. Se prepararon cinco sistemas de estudio. En dos de ellos se confinó el agua entre dos láminas rígidas e hidrofóbicas, los tres sistemas restantes consistían en nanotubos hidrofóbicos de quiralidades: (20,20), (35,35) y (52,52). Los análisis revelaron que la hidrofobicidad influye notablemente en los perfiles de densidad del sistema mientras que los cálculos demostraron que la curvatura parece tener un papel relevante tanto en la estructura como en la difusión del agua. Por último, se demostró que la estimación de la viscosidad mediante la expresión de Green-Kubo no es correcta en nanoconfinamiento y en su lugar, se propone la aproximación de Stokes-Einstein [27].

3. Propiedades estructurales y dinámicas del agua en sistemas ultraconfinados

En este trabajo se aumentó notablemente el nivel de confinamiento con respecto al estudio anterior. En este caso, el sistema de mayor tamaño tiene una distancia entre las paredes de 1.35 nm y el de menor 0.75 nm. Mediante este estudio se ha demostrado que la curvatura sí influye en la difusión del agua, disminuyéndola cuando las moléculas forman estructuras en los nanotubos pero contribuyendo positivamente cuando el agua tiene estructura de bulk. Además se ha demostrado que la ecuación de Stokes-Einstein también puede ser válida para sistemas subcontinuos, es decir, aquellos en los que se ha perdido el comportamiento de bulk. Por último, se observó que a niveles muy elevados de confinamiento el sistema tiende a cristalizar.

4. Cálculo de las anomalías en las propiedades respuesta en agua salada

En este trabajo se calculó la velocidad del sonido en una disolución de sal en agua 1.2 M para comparar con los resultados experimentales del

grupo del Prof. Caupin de la Univ. de Lyon. Además se estimaron los extremos en las capacidades caloríficas a volumen y presión constantes (C_V y C_p respectivamente) así como en la compresibilidad isoterma (κ_T). Mediante este estudio no solamente se han corroborado las medidas experimentales de la velocidad del sonido sino que también se ha validado el modelo de sal en agua [4] para disoluciones en condiciones extremas de presión y temperatura.

1.4. Conclusiones

El principal objetivo de este trabajo ha sido estudiar algunas propiedades físicas del agua. En la primera parte de la tesis se presenta el estudio de la nucleación de hielo bajo campos eléctricos. Mediante este estudio se ha calculado la termodinámica implicada en la formación del embrión de la fase estable, el polimorfo de hielo más estable, así como el comportamiento de la fase bulk metaestable (**objetivo 1**).

En la segunda parte, se ha estudiado el agua nanoconfinada en sistemas hidrofóbicos. Esta segunda parte, dividida a su vez en dos trabajos diferentes, describe la estructura y la dinámica del agua confinada entre placas rígidas e hidrofóbicas y nanotubos, ambos de grafeno (**objetivo 2**).

Se ha reportado en un amplio rango de temperaturas los perfiles de densidad, el número de enlaces de hidrógeno, el coeficiente de difusión y la viscosidad de cada sistema. Además, mediante estos estudios se ha demostrado que la aproximación de Green-Kubo para el cálculo de la viscosidad no funciona para sistemas confinados mientras que la ecuación de Stokes-Einstein responde correctamente a la relación con la difusión y a la recuperación del valor de viscosidad en el caso límite (cuando no hay confinamiento). Por último, se ha demostrado cómo el confinamiento extremo afecta a la pérdida de la estructura de bulk, así como a la difusión del agua. Además se ha observado que la expresión de Stokes-Einstein también es utilizable para estos sistemas hasta llegar a los casos de confinamiento extremo donde el agua intenta formar láminas perfectas (**objetivo 3**).

En la última parte de esta tesis se ha trabajado con agua salada utilizando para ello un nuevo force-field para disoluciones de cloruro sódico en agua TIP4P/2005 [4]. Se han calculado los extremos en propiedades de respuesta como la capacidad calorífica a volumen y a presión constantes (C_V y C_p respectivamente) o la compresibilidad isoterma (κ_T). Mediante este trabajo se ha corroborado el modelo para las soluciones saladas al mostrar concordancia con las medidas experimentales de la velocidad del sonido a presiones negativas y de subenfriamiento (**objetivo 4**).

1. Resumen

Bibliografía

- [1] Alessio Alexiadis and Stavros Kassinos. Molecular simulation of water in carbon nanotubes. *Chemical reviews*, 108(12):5014–5034, 2008.
- [2] Ranjit Bahadur, Lynn M Russell, and Saman Alavi. Surface tensions in nacl- water- air systems from md simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(41):11989–11996, 2007.
- [3] Philip Ball. Water as an active constituent in cell biology. *Chemical reviews*, 108(1):74–108, 2008.
- [4] AL Benavides, MA Portillo, VC Chamorro, JR Espinosa, JLF Abascal, and C Vega. A potential model for sodium chloride solutions based on the tip4p/2005 water model. *The Journal of chemical physics*, 147(10):104501, 2017.
- [5] MA Carignano, E Baskaran, PB Shepson, and I Szleifer. Molecular dynamics simulation of ice growth from supercooled pure water and from salt solution. *Annals of Glaciology*, 44:113–117, 2006.
- [6] Martin Chaplin. Water structure and science, 2006.
- [7] P Gallo, M Rovere, and E Spohr. Glass transition and layering effects in confined water: a computer simulation study. *The Journal of Chemical Physics*, 113(24):11324–11335, 2000.
- [8] Jamal Hassan, G Diamantopoulos, Dirar Homouz, and George Papavasiliou. Water inside carbon nanotubes: Structure and dynamics. *Nanotechnology Reviews*, 5, 01 2016.
- [9] GP Johari, Andreas Hallbrucker, and Erwin Mayer. The glass–liquid transition of hyperquenched water. *Nature*, 330(6148):552, 1987.
- [10] Thomas Koop, Beiping Luo, Athanasios Tsias, and Thomas Peter. Water activity as the determinant for homogeneous ice nucleation in aqueous solutions. *Nature*, 406(6796):611, 2000.

BIBLIOGRAFÍA

- [11] Xin Liu, Xiulian Pan, Shanmin Zhang, Xiuwen Han, and Xinhe Bao. Diffusion of water inside carbon nanotubes studied by pulsed field gradient nmr spectroscopy. *Langmuir*, 30(27):8036–8045, 2014.
- [12] Yang Liu, Jeremy C Palmer, Athanassios Z Panagiotopoulos, and Pablo G Debenedetti. Liquid-liquid transition in st2 water. *The Journal of chemical physics*, 137(21):214505, 2012.
- [13] Masakazu Matsumoto, Shinji Saito, and Iwao Ohmine. Molecular dynamics simulation of the ice nucleation and growth process leading to water freezing. *Nature*, 416(6879):409, 2002.
- [14] Gottfried Otting, Edvards Liepinsh, and Kurt Wuthrich. Protein hydration in aqueous solution. *Science*, 254(5034):974–980, 1991.
- [15] Samir Kumar Pal, Jorge Peon, and Ahmed H Zewail. Biological water at the protein surface: dynamical solvation probed directly with femtosecond resolution. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(4):1763–1768, 2002.
- [16] Gaël Pallares, Mouna El Mekki Azouzi, Miguel A González, Juan L Aragones, José LF Abascal, Chantal Valeriani, and Frédéric Caupin. Anomalies in bulk supercooled water at negative pressure. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(22):7936–7941, 2014.
- [17] Jeremy C Palmer, Fausto Martelli, Yang Liu, Roberto Car, Athanassios Z Panagiotopoulos, and Pablo G Debenedetti. Metastable liquid–liquid transition in a molecular model of water. *Nature*, 510(7505):385, 2014.
- [18] Eduardo Sanz, Carlos Vega, JR Espinosa, R Caballero-Bernal, JLF Abascal, and C Valeriani. Homogeneous ice nucleation at moderate supercooling from molecular simulation. *Journal of the American Chemical Society*, 135(40):15008–15017, 2013.
- [19] F Sciortino, P Gallo, P Tartaglia, and S-H Chen. Supercooled water and the kinetic glass transition. *Physical Review E*, 54(6):6331, 1996.
- [20] David E Smith and Liem X Dang. Computer simulations of nacl association in polarizable water. *The Journal of Chemical Physics*, 100(5):3757–3766, 1994.
- [21] Daisuke Takaiwa, Itaru Hatano, Kenichiro Koga, and Hideki Tanaka. Phase diagram of water in carbon nanotubes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(1):39–43, 2008.

- [22] V Velikov, S Borick, and CA Angell. The glass transition of water, based on hyperquenching experiments. *Science*, 294(5550):2335–2338, 2001.
- [23] Luboš Vrbka and Pavel Jungwirth. Molecular dynamics simulations of freezing of water and salt solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 134(1-3):64–70, 2007.
- [24] Masako Yamada, Stefano Mossa, H Eugene Stanley, and Francesco Sciortino. Interplay between time-temperature transformation and the liquid-liquid phase transition in water. *Physical review letters*, 88(19):195701, 2002.
- [25] J-M Zanotti, M-C Bellissent-Funel, and S-H Chen. Experimental evidence of a liquid-liquid transition in interfacial water. *EPL (Europhysics Letters)*, 71(1):91, 2005.
- [26] Alberto Zaragoza, Jorge R Espinosa, Regina Ramos, José Antonio Cobos, Juan Luis Aragones, Carlos Vega, Eduardo Sanz, Jorge Ramírez, and Chantal Valeriani. Phase boundaries, nucleation rates and speed of crystal growth of the water-to-ice transition under an electric field: a simulation study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 30(17):174002, 2018.
- [27] Alberto Zaragoza, Miguel Angel Gonzalez, Laurent Joly, Ivan Lopez-Montero, Angeles Canales, Ana Laura Benavides, and Chantal Valeriani. Molecular dynamics study of nanoconfined tip4p/2005 water: how confinement and temperature affect diffusion and viscosity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019.

BIBLIOGRAFÍA

Capítulo 2

Summary

2.1. Introduction

Water is essential for life. Even though it is the most abundant molecule in our planet existing in vapour-liquid and solid phases, its ice-liquid phase diagram has not been fully understood yet because of its complexity: for example, water in solid phase can present 18 crystalline forms. [6]. So far, many studies have been developed in order to shed light on the water issues, such as liquid-liquid transition, [12, 17, 24, 25] glass transition [7, 9, 19, 22] or ice nucleation [10, 13, 18].

Bulk water freezes at 0° (273 K) at normal conditions of pressure, however, in theory, it is possible to prepare metastable super cooled liquid water down to -40°C (~ 233 K). Once temperature is low enough, a liquid-solid phase transition takes place: water molecules organise in small ice embryos via a mechanism named "nucleation". In order for nucleation to take place, the metastable liquid has to overcome a free-energy barrier to phase transform into the thermodynamically stable ice phase.

In pure water, homogeneous (with no impurities or walls) ice nucleation happens at very low temperatures (about -40°) and it is a rare event. On the other side, the presence of impurities or walls (heterogeneous nucleation) decreases the nucleation free-energy barrier, thus facilitating the appearance of crystal nuclei. The first part of this thesis will deal with homogenous ice nucleation from bulk water. We will try to comprehend the effect of an external electric field on the nucleating solid phase.

Because of its potential applications in industry and biology [3, 14, 15], water under confinement has become a topic of great interest during last decades [1]. However, unlike bulk, it does not exist a well defined phase diagram which describes confined water, because of each confinement would require a particular phase diagram.[21]

During last years, several scientific works have been carried out focused

2. Summary

on the water structures formed under nano-confinement and the dynamic properties [1]. Even though the studies mentioned try to explain correctly the water behavior in a wide range of confined systems, there are discrepancies between them. These differences are brought about mainly due to the hardness to develop experimental measurements at nanoscale that confirm or reject the calculations as well as the theoretical predictions. Because of this fact, there exist only a few works that study water in nanoconfinement [8, 11].

With this in mind, the molecular simulation has become a very useful tool to comprehend water nature under these conditions. However, as it was mentioned before, there are discrepancies in the literature concerning to the simulation results. The water model used, water-surface interaction or the thermodynamic conditions, like the density of the system, have an effect on the results obtained. From this point, this thesis pretends to be a benchmark for future works analysing a wide spectrum of confinement sizes.

Introducing salt (ions) in water generates a new landscape. Salty water composes 71 % of the earth surface and due to its relevance for life, several studies have been carried out to understand its properties at different conditions [2, 5, 20, 23].

With the aim of comparing to experimental measurements and previous studies [16], at the end of this thesis, heat capacity at constant pressure (C_p) and volume (C_V), isothermal compressibility (κ_T) and sound velocity were computed for water with NaCl [4] at concentrations 0.7m and 1.2m.

2.2. Objectives

When we started this predoctoral work the objectives were the following:

1. To study the effect of Electric fields on ice nucleation. For that purpose, we have used the Seeding technique to estimate interfacial energy (γ), energy barrier height (ΔG) as well as the nucleation rate (J).
2. To investigate water behavior under confinement. Structure and dynamics of water confined in 2D systems and inside nanotubes was analysed. Properties such as density profile, Hydrogen bonds, viscosity and diffusion coefficient were computed. In all of them water behaves like bulk at the centre of the structure.
3. To understand the behavior of water in ultra-confined systems, we study five nano-sized systems. In all cases, water never recovers bulk

structure and presents unusual properties. In this project, we studied the same features as in the previous work (objective 2) and explore the curvature effect on the computed results.

4. Calculation of anomalies in the response functions in salty water where NaCl is simulated by means of the Madrid model. We computed the heat capacity at constant volume (C_V) and pressure (C_p), the isothermal compressibility (κ_T) and the speed of sound (c), and compare the latest with the experimental results obtained in the group of Prof. Caupin at the University of Lyon.

2.3. Results

Based on the objectives mentioned before, we will now discuss the main results obtained for each aim.

1. **Study of nucleation under electric fields** In this work we studied the influence of electric fields in the homogeneous ice nucleation. In this study it has been shown that the stable phase of ice at normal conditions (ice I_h) does not nucleate under electric fields. This phase is hindered by requiring a higher supercooling so that the growth of this phase takes place. With the water models used in this work, TIP4P/2005 and TIP4P/Ice, weak electric fields (up to 0.1 V/nm) do not affect to the water behavior. As the value of the field increases, the response time of the system decreases and it tends to polarize. This work has been carried out with an electric field value $E = 0.3$ V/nm. Under these conditions, the nucleation of ice I_h occurs at a very high supercooling, producing a competitive effect between the temperature and the electric field.

At low supercooling and with $E = 0.3$ V/nm, the stable phase is a ferroelectric ice called ice I_{cf} . During the nucleation study carried out in this thesis by means of the “Seeding ” technique, it has been shown that the energy barrier and the nucleation rate are similar to those obtained for the nucleation of the ice I_h without field.

2. **Molecular dynamics study of nanoconfined TIP4P/2005water**

In this work we have studied the dynamic and structural properties of confined water. Five systems were studied. In two of them water was confined between two rigid sheets, the three remaining systems consisted of nanotubes whose chiralities are: (20,20), (35,35) and (52,52).

2. Summary

Our results revealed that hydrophobicity has a significant influence on the density profiles of the system, while the calculations showed that the curvature seems to have a relevant role both in the structure and in the water diffusion. Finally, it was shown that the viscosity estimation by means of the Green-Kubo expression is not correct and instead, the Stokes-Einstein approximation is proposed.

3. Dynamic and structural properties of ultra-confined water

In this project, the confinement was significantly increased with respect to our previous study. In this case, we considered the largest system with a wall-to-wall distance of 1.35 nm and the smallest one with 0.75 nm. We demonstrate that the curvature on the confining surface affects the water diffusion, decreasing it when the molecules form structures in the nanotubes but contributing positively when the water is characterised by a bulk structure (as demonstrated before for the (20,20) nanotube). In addition, we show that the Stokes-Einstein equation can also be used in subcontinuous systems. Finally, we observed that for very tight confinement (very narrow systems) water tends to crystallize, forming layers of one molecule size.

4. Study of anomalies in the response properties of salty water

In this work we demonstrated through experiments and corroborated by simulation the minimum in the speed of sound in a solution of salt in water 1.2 M. In addition, the maxima of the heat capacities were estimated at constant volume and pressure (C_V and C_p respectively) as well as the isothermal compressibility (κ_T). This study not only allowed to understand the experimental measurements of the speed of sound but also validated the Madrid model for salt solutions in water TIP4P/2005 under extreme conditions of pressure and temperature.

2.4. Conclusions

The main objective of this work was to study and to understand the water behaviour at different conditions. In the first part of this thesis the study of the ice nucleation under electric fields is presented. Through this study the thermodynamics involved in the formation of the embryo of the stable phase, the more stable polymorph of ice as well as the behavior of the metastable bulk phase were computed (**objective 1**).

In the second part, confined water was studied. This second part, divided in two different works, describes the structure and the dynamics of

confined water between rigid and hydrophobic plates of graphene and inside nanotubes (**objective 2**).

Then, it has been demonstrated how extreme confinement induces the loss of the bulk structure slowing down water diffusion. We observed that the Stokes-Einstein's equation can be also applied to compute the viscosity of these systems until the extreme cases, where water tends to form perfect layers (**objective 3**). In both works, density profiles, hydrogen bonds, diffusion coefficient and the viscosity of each system were reported for a wide range of temperatures. Furthermore, in these projects it was shown that the Green-Kubo approximation to estimate the viscosity does not work for confined systems while the Stokes-Einstein equation correctly responds to the relationship with the diffusion, recovering the viscosity value in the limit case, where water is not confined.

In the last part of this thesis we have worked with salty water using a new force-field for solutions of sodium chloride. The results obtained experimentally in the group of Prof. Caupin at the University of Lyon have been compared to those computed by simulations. In this process the maxima of the response properties like heat capacity at constant volume and pressure (C_V and C_p respectively) or the isothermal compressibility (κ_T) were computed.

Through this work, the force-field has been corroborated by showing a good agreement with the experimental measurements of sound velocity at negative pressures and supercooled water (**objective 4**).

2. Summary

Bibliografía

- [1] Alessio Alexiadis and Stavros Kassinos. Molecular simulation of water in carbon nanotubes. *Chemical reviews*, 108(12):5014–5034, 2008.
- [2] Ranjit Bahadur, Lynn M Russell, and Saman Alavi. Surface tensions in nacl- water- air systems from md simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(41):11989–11996, 2007.
- [3] Philip Ball. Water as an active constituent in cell biology. *Chemical reviews*, 108(1):74–108, 2008.
- [4] AL Benavides, MA Portillo, VC Chamorro, JR Espinosa, JLF Abascal, and C Vega. A potential model for sodium chloride solutions based on the tip4p/2005 water model. *The Journal of chemical physics*, 147(10):104501, 2017.
- [5] MA Carignano, E Baskaran, PB Shepson, and I Szleifer. Molecular dynamics simulation of ice growth from supercooled pure water and from salt solution. *Annals of Glaciology*, 44:113–117, 2006.
- [6] Martin Chaplin. Water structure and science, 2006.
- [7] P Gallo, M Rovere, and E Spohr. Glass transition and layering effects in confined water: a computer simulation study. *The Journal of Chemical Physics*, 113(24):11324–11335, 2000.
- [8] Jamal Hassan, G Diamantopoulos, Dirar Homouz, and George Papavasiliou. Water inside carbon nanotubes: Structure and dynamics. *Nanotechnology Reviews*, 5, 01 2016.
- [9] GP Johari, Andreas Hallbrucker, and Erwin Mayer. The glass–liquid transition of hyperquenched water. *Nature*, 330(6148):552, 1987.
- [10] Thomas Koop, Beiping Luo, Athanasios Tsias, and Thomas Peter. Water activity as the determinant for homogeneous ice nucleation in aqueous solutions. *Nature*, 406(6796):611, 2000.

BIBLIOGRAFÍA

- [11] Xin Liu, Xiulian Pan, Shanmin Zhang, Xiuwen Han, and Xinhe Bao. Diffusion of water inside carbon nanotubes studied by pulsed field gradient nmr spectroscopy. *Langmuir*, 30(27):8036–8045, 2014.
- [12] Yang Liu, Jeremy C Palmer, Athanassios Z Panagiotopoulos, and Pablo G Debenedetti. Liquid-liquid transition in st2 water. *The Journal of chemical physics*, 137(21):214505, 2012.
- [13] Masakazu Matsumoto, Shinji Saito, and Iwao Ohmine. Molecular dynamics simulation of the ice nucleation and growth process leading to water freezing. *Nature*, 416(6879):409, 2002.
- [14] Gottfried Otting, Edvards Liepinsh, and Kurt Wuthrich. Protein hydration in aqueous solution. *Science*, 254(5034):974–980, 1991.
- [15] Samir Kumar Pal, Jorge Peon, and Ahmed H Zewail. Biological water at the protein surface: dynamical solvation probed directly with femtosecond resolution. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(4):1763–1768, 2002.
- [16] Gaël Pallares, Mouna El Mekki Azouzi, Miguel A González, Juan L Aragones, José LF Abascal, Chantal Valeriani, and Frédéric Caupin. Anomalies in bulk supercooled water at negative pressure. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(22):7936–7941, 2014.
- [17] Jeremy C Palmer, Fausto Martelli, Yang Liu, Roberto Car, Athanassios Z Panagiotopoulos, and Pablo G Debenedetti. Metastable liquid–liquid transition in a molecular model of water. *Nature*, 510(7505):385, 2014.
- [18] Eduardo Sanz, Carlos Vega, JR Espinosa, R Caballero-Bernal, JLF Abascal, and C Valeriani. Homogeneous ice nucleation at moderate supercooling from molecular simulation. *Journal of the American Chemical Society*, 135(40):15008–15017, 2013.
- [19] F Sciortino, P Gallo, P Tartaglia, and S-H Chen. Supercooled water and the kinetic glass transition. *Physical Review E*, 54(6):6331, 1996.
- [20] David E Smith and Liem X Dang. Computer simulations of nacl association in polarizable water. *The Journal of Chemical Physics*, 100(5):3757–3766, 1994.
- [21] Daisuke Takaiwa, Itaru Hatano, Kenichiro Koga, and Hideki Tanaka. Phase diagram of water in carbon nanotubes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(1):39–43, 2008.

- [22] V Velikov, S Borick, and CA Angell. The glass transition of water, based on hyperquenching experiments. *Science*, 294(5550):2335–2338, 2001.
- [23] Luboš Vrbka and Pavel Jungwirth. Molecular dynamics simulations of freezing of water and salt solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 134(1-3):64–70, 2007.
- [24] Masako Yamada, Stefano Mossa, H Eugene Stanley, and Francesco Sciortino. Interplay between time-temperature transformation and the liquid-liquid phase transition in water. *Physical review letters*, 88(19):195701, 2002.
- [25] J-M Zanootti, M-C Bellissent-Funel, and S-H Chen. Experimental evidence of a liquid-liquid transition in interfacial water. *EPL (Europhysics Letters)*, 71(1):91, 2005.

BIBLIOGRAFÍA

Capítulo 3

Fundamento teórico

En este capítulo se explicará el fundamento teórico necesario para comprender el trabajo llevado a cabo durante esta tesis. Se comenzará con algunas descripciones de las herramientas utilizadas durante el estudio realizado, inicialmente se describirá la simulación por dinámica molecular, más adelante se describirán las características generales del modelo de agua y de algunas de sus estructuras cristalinas, el método de Seeding [39], una breve definición de la Teoría Clásica de Nucleación así como la definición de propiedades de transporte como el coeficiente de difusión (D) o la viscosidad (η). Por último se explicarán las propiedades de respuesta como la capacidad calorífica a volumen constante o la compresibilidad isoterma κ_T .

3.1. Dinámica molecular

El método de dinámica molecular mostró su capacidad predictiva desde los comienzos de la simulación computacional y fue en la década de los 70 cuando pudo ser aplicada con éxito en la descripción de sistemas biofísicos y bioquímicos [13, 24]. La Dinámica molecular es una técnica de simulación molecular que permite describir un sistema microscópico para calcular propiedades macroscópicas. Las moléculas obedecen las ecuaciones de movimiento de la Mecánica Clásica que se resolverán utilizando un algoritmo como el algoritmo de Verlet [48] o el leapfrog [19] como se verá más adelante. Mediante Dinámica molecular se puede simular el equilibrio entre dos fases y calcular propiedades de transporte así como estudiar sistemas fuera del equilibrio. Otra de las ventajas de este método es que los cálculos de las simulaciones se pueden paralelizar en varios procesadores, de tal manera que se optimiza mucho el tiempo de cálculo pudiendo abordar sistemas cada vez más complejos y más cercanos a los sistemas reales.

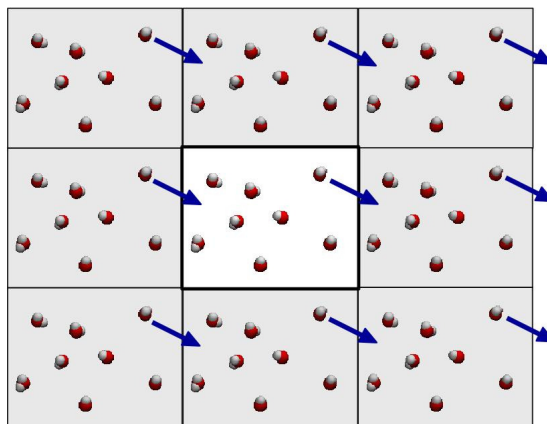


Figura 3.1: Condiciones de contorno periódicas. Se replica la celda central ocho veces (en dos dimensiones). Las moléculas pueden entrar y salir de cada caja a través de cada una de las cuatro fronteras.

3.1.1. Simulación de las propiedades de Bulk: Condiciones periódicas de contorno

Existen técnicas que toda simulación molecular utiliza para estudiar y describir correctamente un sistema infinito (o de bulk). Una de éstas es aplicar las condiciones de contorno periódico que se basa en replicar un sistema en las direcciones del espacio del mismo, es decir generan ocho réplicas en un sistema 2D y 26 réplicas en un 3D. De esta manera se genera un sistema “infinito” que elimina los problemas de tamaño que se encontrarían en un sistema descrito por el número de partículas que puede asumir la simulación molecular.

Las condiciones periódicas de contorno son la herramienta que permiten replicar un sistema en las tres direcciones del espacio “n” veces. A continuación se describe la implantación de las condiciones de contorno periódicas: cuando una partícula abandona el sistema por un extremo de la caja de simulación, otra molécula en las mismas condiciones aparece por la pared opuesta manteniendo el número de partículas constante. Existe una periodicidad infinita y constante a lo largo de todo el sistema. Es necesario que las interacciones entre las partículas sean más cortas que la mitad del lado de la caja de simulación para evitar que se generen correlaciones entre una partícula y sus imágenes replicadas, falseando los valores calculados durante la simulación [16].

3.1.2. Resolución de las ecuaciones de Newton: algoritmo de Verlet

Una vez definidas las condiciones de contorno periódicas se resuelven las ecuaciones de Newton de la mecánica clásica hasta que las propiedades del sistema no cambien con el tiempo, es decir, que el sistema está en equilibrio. El tiempo de equilibrado del sistema depende de las condiciones termodinámicas, por ejemplo de la presión y la temperatura a la que se encuentre. Las posiciones moleculares se ajustan de modo secuencial mediante el empleo de las ecuaciones del movimiento de Newton. Para simular mediante dinámica molecular se han desarrollado muchos códigos rigurosos y fiables, en este caso se utiliza el programa Gromacs [18] que utiliza el algoritmo de Verlet para la integración de las ecuaciones de Newton que describen el movimiento molecular y el cálculo de algunas propiedades. Para una posición y una velocidad inicial de cada partícula (\mathbf{r}_i y \mathbf{v}_i respectivamente), resolviendo las ecuaciones de Newton se obtiene una nueva posición “ \mathbf{r} ” y una nueva velocidad “ \mathbf{v} ” para cada paso de tiempo simulado. Las moléculas se mueven en función del potencial (V) entre pares de moléculas (cada molécula y el resto de moléculas del entorno). Esta interacción genera una fuerza “ \mathbf{F} ” :

$$\mathbf{F}_i(t) = m_i \vec{a}_i(t) = -\nabla V_i \quad (3.1)$$

Donde i es el índice de la partícula y ∇ es la derivada para las tres componentes del espacio. Por lo tanto, la aceleración de una partícula i se puede calcular como la segunda derivada de la posición \vec{r}_i en función del tiempo:

$$\vec{a}_i = \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \quad (3.2)$$

El algoritmo de Verlet [48] está basado en un desarrollo en series de Taylor del vector posición en función del tiempo.

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r} + \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)(\delta t)^2 \quad (3.3)$$

$$\vec{r}(t - \delta t) = \vec{r} - \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)(\delta t)^2 \quad (3.4)$$

Para calcular la posición de una partícula en el siguiente paso de tiempo “ $t + \delta t$ ” se suman las dos expresiones anteriores:

$$\vec{r}(t + \delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \delta t) + \vec{a}(t)(\delta t)^2 \quad (3.5)$$

3.1.3. Cálculo de fuerzas

En dinámica molecular, el cálculo de las interacciones de cada molécula con las moléculas vecinas ocupa la mayor cantidad de recursos computacionales. Dado que estas fuerzas son calculadas a cada paso de tiempo y para todas las moléculas, se requiere utilizar aproximaciones para minimizar el coste computacional que eso conlleva. La primera aproximación que se aplica en simulación molecular se denomina “aproximación de imagen mínima” [16], la cual, se basa en que las interacciones moleculares suceden entre las imágenes más próximas. Anteriormente se han explicado las condiciones periódicas de contorno mediante las cuales una partícula podía salir por el extremo de la caja mientras que una imagen de la misma podía entrar por el extremo opuesto. Con esta aproximación se limita la interacción de las partículas con la imagen más cercana de sus vecinas. La segunda aproximación que se utiliza en simulación molecular para reducir el coste computacional se denomina “lista de vecinos” (o lista de Verlet) presentada en la figura 3.2.

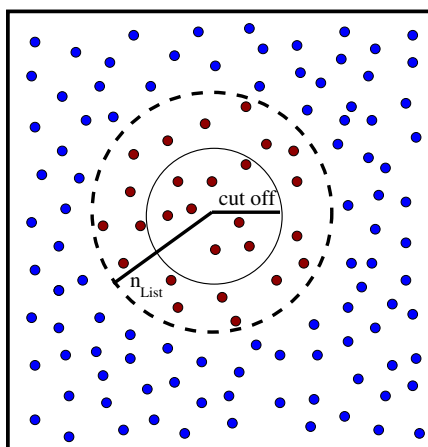


Figura 3.2: Radio de la lista de vecinos representada por una circunferencia en líneas discontinuas (n_{List}) y radio del cut off del potencial utilizado (circunferencia interior de línea continua). Las partículas han sido representadas dependiendo de si están dentro (rojo) o fuera (azul) de la lista de vecinos de Verlet.

Dado que sería inasumible el cálculo de las fuerzas de una partícula con todas las del sistema a lo largo de toda la simulación, se utiliza este criterio como sesgo para discriminar la interacción con aquellas moléculas más alejadas.

Para cada molécula se hace una lista con las moléculas vecinas más cer-

canas al alcance (cut-off) del potencial. Esta lista se debe ir actualizando a lo largo de la simulación debido a que las moléculas cambian continuamente de vecinas. Normalmente se da un rango más amplio que el límite del cut-off para no tener que actualizar la lista a cada frame/paso de tiempo.

3.1.4. Potencial de Lennard-Jones

El Potencial de Lennard-Jones es un potencial de corto alcance que describe la energía de interacción entre dos partículas en función de la distancia entre ambas. En la función de la figura 3.3 se observa un pozo de potencial (ε) que corresponde a la distancia interatómica más estable, en la cual la energía de interacción es mínima. La energía en función de la distancia entre dos partículas se describe analíticamente con la siguiente ecuación:

$$V(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.6)$$

Donde σ es el diámetro de una partícula en el que la energía es cero. Este potencial está basado en dos tendencias: una repulsión entre partículas a distancias cortas y una atracción a largas distancias siendo el primer término $(\frac{\sigma}{r_{ij}})^{12}$ la componente repulsiva y el segundo término $(\frac{\sigma}{r_{ij}})^6$ la componente atractiva. Para poder calcular la energía total, se debe calcular el sumatorio de todas las energías de interacción entre pares moleculares:

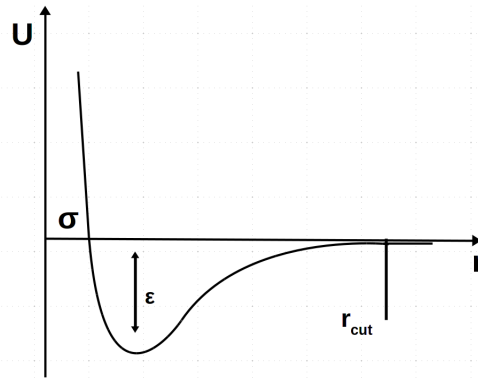


Figura 3.3: Potencial de Lennard-Jones (U) con la distancia(r) interatómica. A una determinada distancia la energía de interacción es mínima (ε). A partir de este punto, un aumento de la distancia, así como una disminución de la misma, provoca una disminución en la atracción entre partículas. El potencial se trunca a una “ r_{cut} ” a partir de la cual el potencial vale 0.

3. Fundamento teórico

Dado que la energía de interacción entre moléculas depende de la distancia entre las mismas, es necesario fijar una distancia “límite” (r_{cut}) a partir de la cual la energía de interacción no es significativa. Este procedimiento se denomina truncamiento de potencial y es imprescindible para disminuir el coste computacional. Los cálculos de las interacciones Lennard-Jones escalan como N^2 , siendo N el número de moléculas del sistema. En esta tesis se considera que $r_{cut} \approx 3\sigma$, no obstante, este valor puede variar en función de la precisión que se busque en los cálculos y del tiempo de simulación disponible. Sin embargo, r_{cut} debe ser menor que la mitad de un lado de la caja de simulación ($r_{cut} < L/2$ siendo L el lado de la caja). De esta manera se garantiza que las partículas del sistema no interaccionen con réplicas de sí mismas.

Para evitar errores debidos al truncamiento de potencial, se aplican las denominadas “correcciones de largo alcance” que permiten calcular la energía que se desprecia en el truncamiento de potencial, es decir, la energía correspondiente al intervalo $[r_{cut}, \infty]$.

$$U_{long} = \frac{N}{2} \int_{r_{cut}}^{\infty} \rho U(r) g(r) dr \quad (3.7)$$

Donde N es el número de partículas en la caja de simulación, ρ es la densidad del sistema que se define como N/V_{total} siendo V_{total} el volumen total, $U(r)$ es el potencial de interacción y $g(r)$ es la función de distribución radial que se aproxima a 1 a largas distancias.

$$E(r^N) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N U_{LJ}(r_{ij}) \quad (3.8)$$

3.1.5. Sumas de Ewald

La interacción Coulómbica tiende a 0 como r^{-1} y en este caso truncar el potencial no sería la mejor opción porque como se ha mencionado anteriormente, son interacciones de más largo alcance que las dimensiones finitas de la caja de simulación. En este caso por tanto, se deben evaluar las interacciones de largo alcance, ya que en el caso de las coulómbicas si son relevantes afectando a la energía del sistema. Bajo esta premisa se aplica el método denominado “Sumas de Ewald” que también reduce el coste computacional. Se requiere tratar matemáticamente el potencial de interacción entre cargas utilizando la expresión [16]:

$$U_{coul} = \frac{1}{2} \int_{r_{cut}}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_i^N \sum_j^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3.9)$$

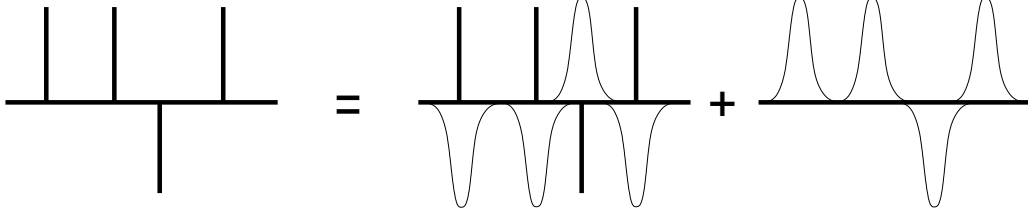


Figura 3.4: Distribución de carga en el espacio real y recíproco respecto al sistema original utilizadas en el método de sumas de Ewald.[16]

Donde N es el número de cargas contenidas en la caja de simulación y q_i y q_j son dichas cargas, ϵ_0 es la permitividad del vacío y r_{ij} es la distancia entre las partículas i y j . Aunque en esta expresión se está considerando la interacción de una partícula consigo misma, dicha interacción será eliminada posteriormente. En su modelo matemático (ecuación 3.9) se convierte la suma en dos series, cada una de las cuales converge mucho más rápidamente, dividiendo la interacción coulombica en un término de corto alcance y otro de largo alcance.

$$\frac{1}{r} = \frac{f(r)}{r} + \frac{1-f(r)}{r} \quad (3.10)$$

La primera suma, realizada en el espacio real, equivale físicamente a rodear cada carga puntual por una distribución neutralizante de cargas de igual magnitud y signo contrario. Esta distribución es típicamente una gaussiana. Este término converge rápidamente y es responsable de las interacciones de corto alcance. El segundo término compensa la distribución neutralizante del primer término, mediante una distribución de cargas de signo opuesto a las del espacio real. Esta suma se realiza en el espacio recíproco y también converge mucho más rápidamente que la suma original. Se trata de una serie que varía muy suavemente con la distancia, por lo que puede aplicarse su transformada de Fourier mediante un número de vectores recíprocos. En la Figura 3.4 se esquematizan las dos distribuciones de carga utilizadas en el método de sumas de Ewald.

La expresión final del potencial de Coulomb es [16]:

$$U_{coul} = \frac{1}{2} \sum_{l=0}' \sum_i^{N_q} \sum_j^{N_q} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{\text{erfc}(gr_{ij})}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_G^{N_k} \frac{4\pi V_c \exp(-G^2/(4g^2))}{G^2} |\rho(G)|^2 +$$

$$- \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \frac{g q_i^2}{\sqrt{\pi}}$$

3. Fundamento teórico

El primer término corresponde a la contribución real, el segundo es la contribución del espacio recíproco y el tercero es el “self term” que se define como la energía de interacción de la carga con su gaussiana. Donde q_i y q_j son las cargas de las partículas i y j respectivamente, erfc es la función de error complementaria, ϵ_0 es la permitividad del vacío, G es el vector del espacio recíproco de la red de cajas de simulación replicadas, V_c es el volumen de la caja de simulación y g es un parámetro de apantallamiento ajustable que indica la anchura de la curva gaussiana.

3.1.6. Modelos de Simulación de Agua

Para la simulación de agua existen varios modelos que representan las interacciones entre partículas y que se diferencian entre sí debido a la distribución de cargas y la asignación del Oxígeno como centro Lennard-Jones. En la primera parte de esta tesis se ha utilizado el modelo TIP4P/Ice [1] para el estudio de los efectos de campos eléctricos en la nucleación de hielo. Siendo el TIP4P/Ice una variante del TIP4P/2005 [2], es actualmente uno de los mejores modelos para la simulación de las fases sólidas del agua. La parte restante de la tesis estará focalizada en el estudio del agua en fase líquida, por eso se ha utilizado el modelo TIP4P/2005 que reproduce feacientemente las propiedades termodinámicas del agua [2]. Estos dos potenciales de agua pertenecen a la gran familia de modelos basados en la topología molecular de TIP4P [2], que son modelos de cuatro sitios, rígidos y no polarizables.

Cuadro 3.1: Parámetros de los modelos TIP4P/2005 [2] y TIP4P/Ice [1]. Donde $\epsilon/k(K)$ es la energía que corresponde al pozo de potencial (k es la constante de Boltzmann), σ indica a qué distancia el potencial de Lennard-Jones se hace cero para cada modelo (tamaño del centro de Lennard-Jones), $q_H(e)$ es la carga sobre el Hidrógeno, d_{OM} es la distancia desde el Oxígeno hasta el punto M (centro de la carga negativa) y T_m es la temperatura de fusión calculada para cada modelo [1, 2]. Además entre paréntesis se incluyen las unidades siendo (K) Kelvin, (Å) Angstrom y (e) la carga del electrón.

Modelo	ϵ/k (K)	σ (Å)	q_H (e)	d_{OM} (Å)	d_{OH} (Å)	T_m (K)
TIP4P/2005	93.2	3.1589	0.5564	0.1546	0.9572	252.1
TIP4P/Ice	106.1	3.1668	0.5897	0.1577	0.9572	272.2

El modelo TIP4P/2005 es un modelo rígido y no polarizable que considera tres cargas puntuales (que representan las cargas de Oxígeno e Hidrógenos) y un centro Lennard-Jones situado en el átomo de Oxígeno. Las cargas

positivas se sitúan en los dos átomos de Hidrógeno y la carga negativa se sitúa en la bisectriz del ángulo diedro H-O-H (Fig.3.5) .

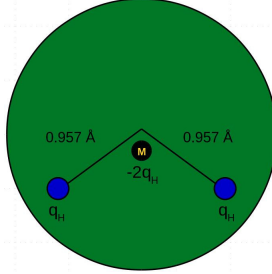


Figura 3.5: Representación de los modelos TIP4P. El σ de Lennard-Jones está representado en color verde con el Oxígeno en su centro. La carga del Oxígeno, siendo el doble que la de cada uno de los Hidrógenos se encuentra situada en el átomo dummy (M), representado en color negro en el centro de la bisectriz.

La energía del sistema tiene una contribución Lennard-Jones y una contribución Coulómbica:

$$U = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum \frac{q_a q_b}{r_{ab}} \quad (3.11)$$

Donde el primer término de la ecuación corresponde al potencial Lennard-Jones: siendo ε la profundidad del pozo de potencial, r_{ij} la distancia entre las partículas i y j y σ la distancia a la cual el potencial se hace cero. El segundo término corresponde al potencial de Coulomb: siendo q_a y q_b las cargas de los sitios cargados de las partículas i y j respectivamente.

Tanto el modelo TIP4P/2005 como el modelo TIP4P/Ice describen el comportamiento del agua y permiten calcular cualquier propiedad termodinámica. El TIP4P/Ice presenta parámetros distintos a los del TIP4P/2005 (reflejados en la tabla 3.1), estas diferencias son las que permiten obtener un diagrama de fases de agua (sólido-líquido) en el cual la fase más estable de hielo a presión atmosférica y por debajo de 273 K sea el hielo Ih, tal y como sucede en la naturaleza. Son estas características las que hacen del TIP4P/Ice la mejor opción para el estudio de las fases sólidas de agua. Como el TIP4P/2005, este modelo queda definido por un potencial de Lennard-Jones (corto alcance) y por un potencial de tipo Coulómbico (interacciones de largo alcance). Ambos modelos pueden ser utilizados para calcular el diagrama de fases del agua. Los diagramas de fase resultan ligeramente diferentes por la variación de los parámetros descritos anteriormente, como se ilustra

3. Fundamento teórico

en la figura 3.1.6 que también presenta el diagrama de fases del agua para cada modelo así como el diagrama de fases obtenido experimentalmente.

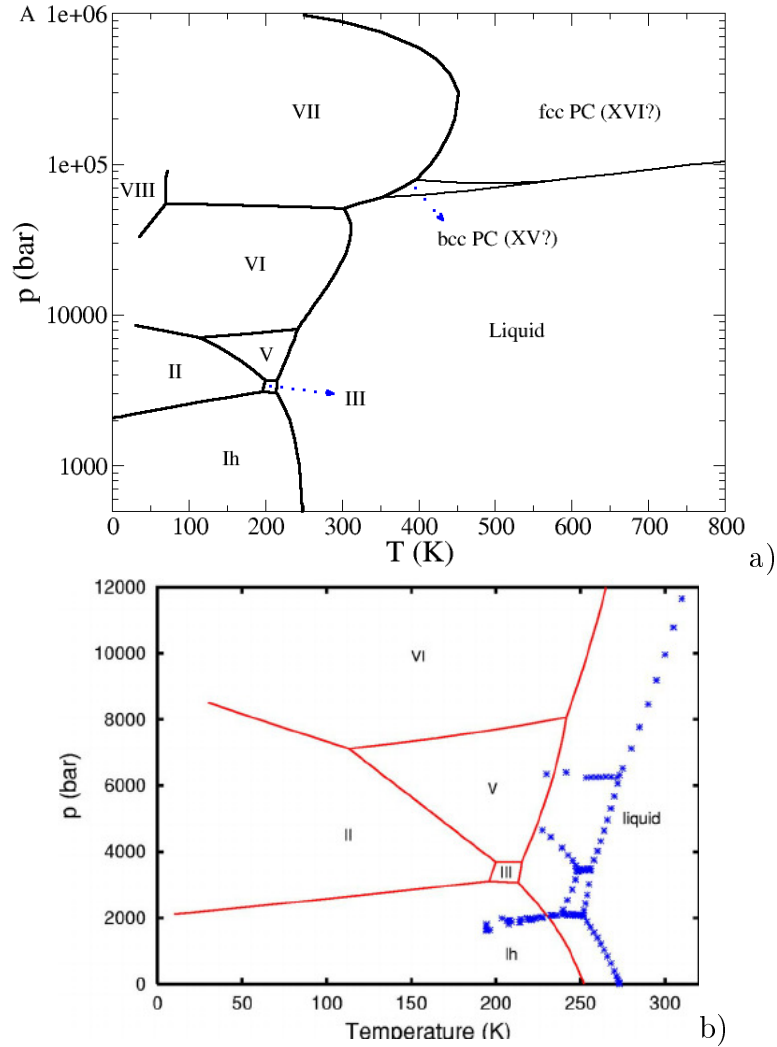


Figura 3.6: Diagramas de fases sólido-líquido del agua. En el eje de ordenadas se representa la Presión en bares y en el eje de abscisas se representa la temperatura en grados Kelvin. Las fases sólidas están indicadas con números romanos. a) La línea continua corresponde a la línea de coexistencia sólido-líquido dada por el modelo TIP4P/2005 [5]. b) La línea roja continua corresponde a la línea de coexistencia sólido-líquido dada por el modelo TIP4P/2005 y la línea de asteriscos corresponde al diagrama obtenido experimentalmente.[2]

3.1.7. Enlace de Hidrógeno en el agua

Dos moléculas se enlazan cuando, al interactuar, la energía total disminuye con respecto a la que tenían antes de enlazarse. Este criterio se cumple independientemente de la naturaleza del enlace.

La energía de interacción depende de la distancia entre las partículas, la cual, disminuye conforme la distancia se va reduciendo hasta llegar a una posición de equilibrio (distancia de enlace). Para poder discernir en simulación si ambas partículas están o no enlazadas, es necesario establecer una distancia de corte o un “cut-off”. Este cut-off, definido por una energía U_{HB} , es el umbral mediante el cual se podrá diferenciar entre dos moléculas enlazadas y dos sin enlazar. Por lo tanto, si $U(i,j)$ representa la energía para las moléculas i y j en una configuración dada, se utiliza [44]:

$$U(i,j) \leq U_{HB} \text{ (i,j enlazadas)}$$

$$U(i,j) \geq U_{HB} \text{ (i,j no enlazadas)}$$

Dentro de una molécula de agua, el enlace de Hidrógeno se describe como un enlace de tipo covalente. Mientras que si consideramos dos moléculas de agua cercanas entre sí, el átomo de Oxígeno de una molécula aporta un exceso de carga negativa y el átomo de Hidrógeno de la otra aporta defecto de carga produciéndose así una interacción electrostática entre dos moléculas cercanas.

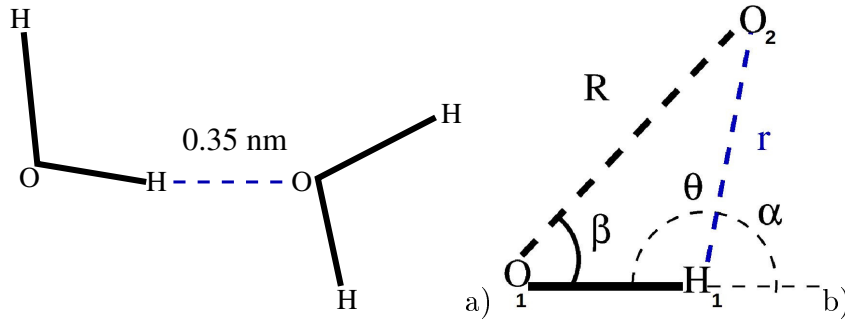


Figura 3.7: Representación de las distancias y los ángulos que se tienen en cuenta en los enlaces de Hidrógeno. En líneas discontinuas de color azul se representa la distancia Hidrógeno y el Oxígeno de la molécula siguiente. Donde R define la distancia entre los Oxígenos, β es el ángulo formado por el vector R y el vector O_1-H_1 . El vector r define la distancia H_1-O_2 , el ángulo θ está definido por r y por el vector O_1-H_1 y por último el ángulo α se define como $180-\theta$.

Además del componente energético, el enlace de Hidrógeno en el agua viene definido por una componente geométrica que tiene en cuenta la orientación (así como la distancia) de las dos moléculas que intervienen en el proceso

[15, 36]. En la figura 3.7-a se representa la distancia O-H en el dímero de agua en la que se evalúa la energía de interacción entre las dos moléculas de agua. A menudo, en simulación se requieren cálculos tipo ab-initio para estimar esta distancia de mínima energía.

En la figura 3.7-b (extraída de la referencia [27]), se exponen los cuatro criterios utilizados hasta hoy para la definición del enlace de Hidrógeno: 1- Considerar la distancia Oxígeno-Oxígeno (R) y el ángulo β [29, 34, 50], 2- Considerar la distancia Oxígeno-Oxígeno (R) el ángulo θ [41, 43, 45], 3-La distancia Hidrógeno-Oxígeno (r) el ángulo β [32, 34, 35, 37] y por último la distancia Hidrógeno-Oxígeno (r) y el ángulo θ [28, 34]. En la referencia [27], citada anteriormente donde realizan este análisis se refleja la complejidad de fijar un único criterio para definir el enlace de Hidrógeno así como las discrepancias entre ambos criterios siendo unos más restrictivos que otros.

Teniendo en cuenta las posibilidades mencionadas a la hora de elegir un criterio para la definición del enlace de Hidrógeno en el agua, en esta tesis se ha escogido el método estándar desarrollado por Luzar y Chandler [36] utilizando la distancia O-O (R) y el ángulo β (criterio número 1).

3.1.8. Momento dipolar del agua

Debido al exceso de carga negativa en el átomo de Oxígeno y al defecto de carga en los átomos de Hidrógeno, la molécula de agua presenta momento dipolar. Esta diferencia de densidad de carga permite que la molécula de agua interactúe con campos eléctricos. Como se estudiará más adelante en el capítulo 4, la interacción con campos eléctricos externos puede influir en el comportamiento del agua, por lo que resulta pertinente comprender el origen del momento dipolar del agua que causa dicha interacción.

El momento dipolar de una molécula está determinado por la distribución de carga en la nube electrónica de cada uno de sus átomos. Debido a las diferentes electronegatividades que presenta cada elemento, así como el número de electrones presentes en sus capas más externas, los electrones en una molécula se organizarán en nubes de carga que quedarán distribuidas de tal manera que se minimice la energía. Cuando una molécula está formada por átomos distribuidos de forma simétrica, la nube de carga se distribuye de manera equitativa haciendo que el momento dipolar neto de la molécula sea cero. En el caso de la molécula de agua, como se ha explicado anteriormente, el Oxígeno presenta un exceso de carga negativa mientras que los Hidrógenos presentan un defecto de la misma. El hecho de que la molécula de agua esté formada por dos tipos de átomos diferentes así como que la molécula no sea lineal (perteneciente al grupo puntual C_{2v}) hace que el momento dipolar neto de la molécula sea no-nulo.

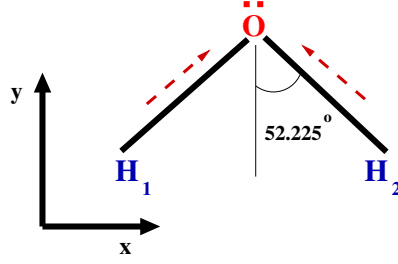


Figura 3.8: Representación esquemática de la molécula de agua para el cálculo del momento dipolar. Las contribuciones parciales del momento dipolar se tienen en cuenta con la mitad del ángulo HOH. Las flechas discontinuas representan la mayor electronegatividad del Oxígeno respecto a los Hidrógenos.

El momento dipolar se define como:

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{r} \quad (3.12)$$

siendo q la carga y r la distancia entre ambas partículas. Conociendo que el momento dipolar del enlace O-H es $\mu_{OH} = 1.5$ D. Se puede calcular el momento dipolar total de la molécula de agua mediante trigonometría:

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{H_2O} &= \vec{\mu}_{OH_1x} + \vec{\mu}_{OH_1y} + \vec{\mu}_{OH_2x} + \vec{\mu}_{OH_2y} \\ \vec{\mu}_{OH_1x} &= \mu_{OH} \sin(52,225) \\ \vec{\mu}_{OH_1y} &= \mu_{OH} \cos(52,225) \\ \vec{\mu}_{OH_2x} &= \mu_{OH} \sin(52,225) \\ \vec{\mu}_{OH_2y} &= \mu_{OH} \cos(52,225) \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta que las componentes del momento dipolar O-H₁ y O-H₂ a lo largo del eje x se anulan, se obtiene:

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{H_2O} &= 2(1,5) \cos(52,225) \\ \vec{\mu}_{H_2O} &\approx 1,85 \text{ D} \end{aligned}$$

En el caso de los modelos TIP4P/Ice y TIP4P/2005 utilizados en esta tesis el momento dipolar es diferente al calculado para el agua experimental. Debido al desplazamiento de la carga negativa del Oxígeno hasta situarla en la bisectriz en el átomo Dummy (ver figura 3.5), las distancias entre cargas difieren de las del agua real y en consecuencia, el momento dipolar varía. Siendo, $\mu_{H_2O} = 2.4$ D para el TIP4P/Ice [1] y $\mu_{H_2O} = 2.3$ D para el TIP4P/2005 [2].

3.1.9. Modelo de agua y NaCl : Modelo Madrid

En la última parte de la tesis se ha estudiado el agua salada. Actualmente en simulación molecular existen pocos modelos de agua con iones que reproduzcan feacientemente el comportamiento experimental de las disoluciones salinas. En la mayoría de los estudios previos se elige un modelo para reproducir el comportamiento de los iones que luego se adaptará a un modelo de agua pura. Los modelos OPLS [22] y Joung-Cheatham [23] han sido, hasta el día de hoy, dos de los potenciales más utilizados para la simulación de iones. Aunque el modelo OPLS ha demostrado ser muy versátil para multitud de sistemas, para el cloruro sódico en agua presenta un límite de solubilidad muy bajo (1-2 m) en comparación con los datos experimentales (6-2 m). El modelo Joung-Cheatham sin embargo, ha demostrado ser una buena opción para la simulación de este tipo de disoluciones, por lo cual se utilizará en esta tesis. Durante el año 2017 Benavides y colaboradores [11] desarrollaron un modelo de agua TIP4P/2005 con sal (NaCl) que reproducía adecuadamente propiedades obtenidas experimentalmente como la temperatura de máximo de densidad o el límite de solubilidad. La principal característica de este modelo radica en que las cargas de los iones han sido escaladas. Los parámetros de interacción se presentan en la tabla 3.2.[11]

Cuadro 3.2: Parámetros de interacción del modelo Madrid. [11]

Madrid Model - TIP4P/2005		
	$\sigma / (\text{nm})$	$\epsilon / (\text{kJ/mol})$
Na ⁺ -Na ⁺	0.221737	1.472360
Cl ⁻ -Cl ⁻	0.484906	0.076923
Na ⁺ -Cl ⁻	0.290512	1.438890
O-O	0.315890	0.774907
Na ⁺ -O	0.251338	0.793388
Cl ⁻ -O	0.426867	0.061983
Cargas/(e)		
$q_{Na^+} = -q_{Cl^+}$		0.85
$q_H = -q_M/2$		0.5564

Por esta razón en nuestro estudio hemos decidido utilizar también el modelo de la referencia [11].

3.2. Nucleación

Para poder comprender lo que se ha estudiado en la primera parte de esta tesis es preciso definir en qué consiste el proceso de nucleación. La nucleación es el mecanismo a través del cual se desarrolla una transición de fase de primer orden. Una transición de primer orden ocurre cuando la primera derivada de la energía libre respecto a una variable termodinámica es discontinua. Las transiciones líquido-sólido, líquido-vapor y sólido-vapor son transiciones de primer orden, porque para que ocurran implica que se produzca un cambio discontinuo en la densidad ρ proporcional a la derivada primera de la energía libre.

Para que tenga lugar el proceso de nucleación es necesario superar una “barrera” de energía libre ΔG_c correspondiente a un tamaño crítico del cluster de la fase termodinámicamente estable. Es decir, la fase metaestable, en este caso el agua subenfriada, tiende a convertirse en la fase estable. Para ello se forman pequeños núcleos de esta nueva fase estable (en este caso hielo), que al superar un determinado tamaño (crítico) iniciarán la transformación de todo el sistema a la fase estable.

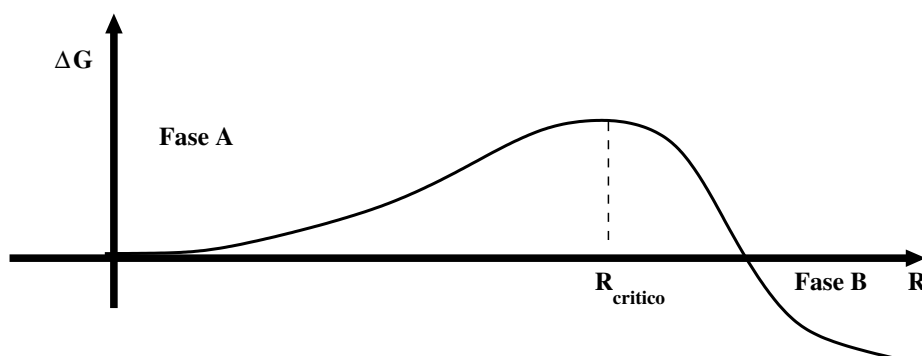


Figura 3.9: Representación de la variación de la energía libre (ΔG) en función del radio del cluster (R). La energía libre aumenta conforme lo hace el tamaño del cluster desde la fase termodinámicamente metaestable “A” hasta alcanzar el radio del cluster crítico a partir del cual comienza a formarse la fase termodinámicamente estable “B”.

La altura de la barrera de energía libre (ΔG_c) condiciona el evento de la nucleación. Asimismo de ella dependerá en gran medida el valor de la tasa de nucleación, que se define como el tiempo que tarda en aparecer un núcleo crítico por unidad de tiempo y de volumen. Cuanto mayor sea el valor de ΔG más baja será la tasa de nucleación ya que menos núcleos se formarán

3. Fundamento teórico

por el impedimento energético.

En la naturaleza existen dos tipos de nucleación: nucleación homogénea (Fig.3.10-a) y nucleación heterogénea (Fig.3.10-b). La nucleación homogénea, ocurre únicamente por fluctuaciones espontáneas de la densidad en el sistema. Durante este proceso, una de las fluctuaciones provoca que un núcleo de la fase estable sea capaz de superar la barrera de energía (núcleo crítico). La nucleación heterogénea, sin embargo, ocurre cuando la transición de fase es asistida por paredes o impurezas dentro del sistema. Estos factores externos hacen que la barrera de energía disminuya lo cual facilita la nucleación y la formación del cluster crítico para que posteriormente crezca la fase estable.

Los procesos de nucleación ocurren en la naturaleza teniendo en cuenta las condiciones del sistema que generará la nueva fase. De esta forma se pueden encontrar dos tipos de procesos de nucleación: (I) la nucleación homogénea, donde el sistema está exclusivamente compuesto por un componente en una estado metaestable que evolucionará en la fase estable. (II) la nucleación heterogénea, donde el componente constituyente del sistema está en presencia de otro componente (impureza) que genera un cambio en la barrera y tasa de nucleación. Un claro ejemplo es la nucleación homogénea de hielo que tiene lugar en las nubes estratosféricas, en las cuales se forman núcleos de pequeño tamaño que permiten que este tipo de fenómeno tenga lugar. Al tener pequeños clusters o núcleos, hay menos probabilidad de que haya

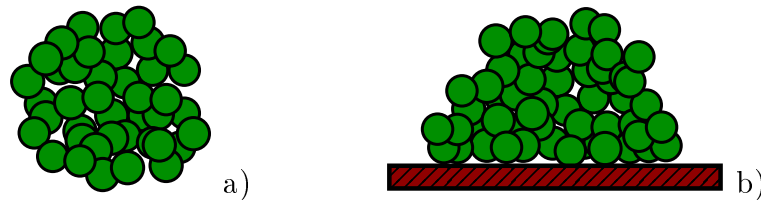


Figura 3.10: Representación del proceso de nucleación homogénea (a) provocada por fluctuaciones de la densidad del sistema y heterogénea (b), facilitada por contacto con paredes o impurezas.

impurezas en el medio, lo cual permite que se de la nucleación homogénea. Por otra parte, la nucleación heterogénea, es el tipo de nucleación más habitual. Tiene lugar, ya sea en la formación de hielo en medios comunes como en los casquetes polares así como en las nubes de feldespato del Sáhara. No obstante, es preciso estudiar la nucleación homogénea en primer lugar porque, además de ser un proceso más sencillo que la nucleación heterogénea, su comprensión nos permitirá abordar la nucleación heterogénea con mayor facilidad.

La barrera de energía libre que se ha de superar para que tenga lugar la nucleación homogénea es superior que la barrera energética requerida para la nucleación heterogénea (Fig. 3.11). Este hecho es el responsable de que la nucleación heterogénea sea el proceso más común en la naturaleza (ya que requiere un menor aporte energético) pero no es el único proceso que puede darse. No obstante, la nucleación homogénea es objeto de estudio hoy en día porque podría ser el mecanismo dominante para las transiciones de fase en determinadas situaciones reales como las explosiones que tienen lugar cuando un líquido enfriado entra en contacto con un líquido mucho más caliente o la formación de cerámicas microcristalizadas.

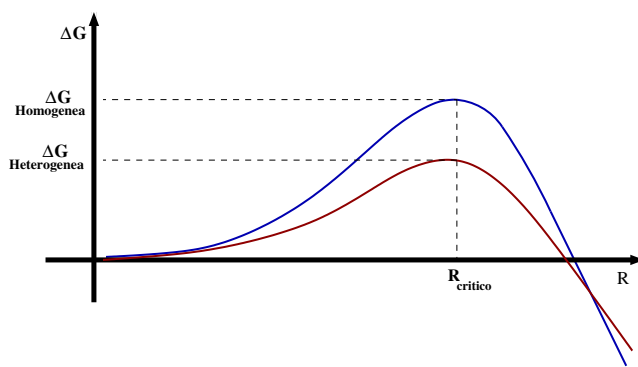


Figura 3.11: Representación de la energía libre ΔG en función del radio del cluster en los procesos de nucleación homogénea (color azul) y la nucleación heterogénea (color rojo). La altura máxima de la barrera ΔG para un radio crítico $R_{\text{crítico}}$ en el caso de la nucleación homogénea ($\Delta G_{\text{Homogenea}}$) es mayor que en el caso de la nucleación heterogénea ($\Delta G_{\text{Heterogenea}}$).

3.2.1. Teoría Clásica de Nucleación

La teoría más utilizada para describir la nucleación es la Teoría Clásica de Nucleación o Classical Nucleation Theory (CNT). Esta teoría es comúnmente empleada para predecir la tasa de nucleación y estimar la altura de la barrera de nucleación. La teoría fue formulada por Volmer y Weber [49] en 1926, aplicando la formulación de Gibbs sobre el trabajo reversible de la formación de un embrión de la nueva fase termodinámicamente estable dentro de la fase metaestable. De esta forma se puede calcular la tasa de nucleación y ponerla en relación con la formación del núcleo crítico. Esta teoría fue modificada por Farkas [14], Becker y Döring [10] en cuyo trabajo se propone la utilización de la distribución del estado estacionario en sustitución de la

3. Fundamento teórico

distribución de núcleos en equilibrio. Además estos autores obtuvieron, al utilizar este tipo de distribución, una ecuación donde se define la tasa de nucleación independiente del número de partículas. Utilizando este sistema, Zeldovich [51] en 1943 hizo grandes aportaciones a la CNT, pero no se aplicó en materia condensada hasta el trabajo de Turnbull y Fischer [47]. La CNT se basa en la aproximación capilar, en la que pequeñas porciones de la nueva fase se tratan como si representaran regiones macroscópicas del espacio. De acuerdo con esta teoría, la barrera energética (ΔG) de nucleación del cluster de la fase B (estable) respecto a la fase A (metaestable), se calcula por medio de unas suposiciones a priori de la forma geométrica del cluster en crecimiento (habitualmente esférico), propiedades de volumen de la fase B y su incompresibilidad. Por lo tanto, para un cluster esférico, se define su área (A) superficial, su volumen (V_B) y su densidad ρ_B :

$$A = 4\pi R^2 ; \quad V_B = \frac{4}{3}\pi R^3 ; \quad \rho_B = \frac{N_B}{V_B} \quad (3.13)$$

Donde “R” es el radio del cluster crítico y N_B el número de moléculas del cluster crítico. La expresión para el cálculo de ΔG será:

$$\Delta G = \gamma 4\pi R^2 - \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_B |\Delta\mu| \quad (3.14)$$

Siendo ρ_B es la densidad de la fase sólida, γ la energía libre interfacial entre las fases A y B y $|\Delta\mu|$ la diferencia de potencial entre las dos fases. ΔG está caracterizada por un término de superficie que corresponde al coste energético (positivo) para crear la nueva superficie de la fase B y la energía libre ganada por el sistema (negativo) cuando el cluster de la fase B está creciendo. Como se indicó anteriormente, ΔG crece hasta un máximo “radio crítico” (R_c) que es necesario superar para que se produzca el crecimiento del cluster. Este cluster se define como aquel núcleo que tiene una probabilidad del 50 % de continuar creciendo o de fundirse. Su radio es:

$$R_c = \frac{2\gamma_\infty}{\rho_B |\Delta\mu|} \quad (3.15)$$

Donde γ_∞ es la energía interfacial que se define como la tensión superficial de una esfera de radio infinito. Con la suposición de la geometría esférica del cluster y conociendo la densidad, se puede calcular también cual es el número de moléculas en el cluster crítico (N_c):

$$N_c = \frac{32\pi\gamma_\infty^3}{3\rho_B^2 |\Delta\mu|^3} \quad (3.16)$$

Para estimar la altura de la barrera de energía libre, ΔG_c :

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma^3}{3\rho_B^2|\Delta\mu|^2} \quad (3.17)$$

Cuando se conoce ΔG_c , se puede utilizar la siguiente expresión (basada en la CNT) para calcular la tasa de nucleación que se define como el número de clusters críticos que pueden aparecer por unidad de tiempo y de volumen [7].

$$J = Z f^+ \rho_s \exp(-\Delta G_c / \kappa_B T) \quad (3.18)$$

Donde κ_B es la constante de Boltzmann y f^+ es la velocidad con la que se adhieren las moléculas de la fase estable al cluster. El factor de Zeldovich (Z) se define como:

$$Z = \sqrt{|\Delta\mu| / (6\pi\kappa_B T N_c)} \quad (3.19)$$

El factor de Zeldovich se puede obtener desde los cálculos de N_c y $\Delta\mu$. Siguiendo la referencia [7] para calcular f^+ como la velocidad con la que las moléculas se acercan o se alejan del cluster crítico:

$$f^+ = \frac{\langle (N(t) - N_c)^2 \rangle}{2t} \quad (3.20)$$

Para obtener la tasa de nucleación se utilizan conjuntamente las expresiones de la CNT con simulaciones de los clusters críticos. Para ello, se llevan a cabo 10 simulaciones a la temperatura a la cual el cluster es crítico (T_c calculada previamente) con diferente número de semilla. El número de semilla es la velocidad inicial de las moléculas del sistema. Las velocidades siguen una distribución gaussiana y al cambiar el número de semilla, se utilizan diferentes velocidades por lo que estas obedecerán distintas distribuciones gaussianas. Esto se hace para evitar que las trayectorias (las simulaciones) sean idénticas y así poder tener un estudio estocástico de las propiedades del sistema. Recientemente se ha calculado la tasa de nucleación de los clatratos utilizando la metodología aquí descrita [25]. La validez de esta aproximación radica en la validez de la CNT para estimar correctamente la barrera de la energía libre a partir de las medidas del tamaño del cluster crítico.

Para casos en los que el tamaño de cluster impide estimar el attachment rate (f^+) mediante la ecuación 3.20 debido al coste computacional que suponen las simulaciones de sistemas grandes, se recurre a la ecuación 3.21 que permite estimar el attachment rate a partir del coeficiente de difusión de la fase líquida a la temperatura a la cual el cluster es crítico.

$$f^+ = \frac{24D(N_c)^{2/3}}{\lambda^2} \quad (3.21)$$

Donde D es el coeficiente de difusión del agua subenfriada a esa temperatura, N_c es el número de moléculas en el cluster crítico y λ es la distancia recorrida por una molécula en un tiempo λ^2/D que es del orden de un diámetro molecular ($\approx \sigma$).

3.2.2. Aproximación a la nucleación por medio de la simulación molecular

En la primera parte de esta tesis se ha utilizado dinámica molecular para calcular las propiedades termodinámicas de un sistema concreto. Específicamente, se ha utilizado la Dinámica molecular junto al método denominado “Seeding” para el estudio de la nucleación. El Seeding consiste en introducir un cluster cristalino del sistema de estudio (en el caso de esta tesis hielo) en el interior de una caja de agua líquida subenfriada a una temperatura determinada. El objetivo de este método es observar cómo evoluciona el cluster con el tiempo en las condiciones fijadas para establecer a qué temperatura el cluster es crítico. En la práctica, se recorta un cluster de hielo con la forma y el tamaño deseados de una caja de simulación y se inserta dicho cluster en otra caja de agua. No obstante, dicha inserción debe llevarse a cabo con cuidado, teniendo en cuenta que hay que “eliminar” las moléculas de agua de la caja que se encuentran en el espacio que va a ocupar el cluster. Una vez insertado el cluster en la caja de agua, se tiene una región de “vacío” que separará las moléculas de sólido y de líquido. El proceso mediante el cual se “ocupa” la región de vacío se denomina equilibrado y consiste en correr una simulación corta de Dinámica molecular dejando las moléculas del cluster fijas (frozen) mientras que las moléculas de la fase líquida se mueven. Esta es la primera etapa de la simulación de hielo en agua en la que juega un papel crucial el parámetro de orden. El parámetro de orden es una función matemática que se utiliza para poder identificar cada molécula como líquida o sólida.

Una vez equilibrada la configuración inicial, se procede a estimar la temperatura a la que el cluster es crítico: esto quiere decir encontrar la temperatura a la que el cluster ni crece ni se derrite. Para evaluar el tamaño crítico del cluster, se sigue un enfoque similar al que propusieron Bai y Li [9] en 2006 para calcular la energía interfacial sólido-líquido para un sistema tipo Lennard-Jones. Los autores utilizaron un núcleo esférico dentro de un líquido Lennard-Jones subenfriado y determinaron la temperatura a la cual el sólido ni crecía ni fundía. Por lo tanto, es posible con este método determinar la temperatura de fusión de un cluster insertado en su correspondiente fluido subenfriado, siendo equivalente a la determinación del tamaño crítico

para una temperatura dada. Esta técnica puede considerarse como la extensión de los fenómenos de nucleación de la técnica de la coexistencia directa, desarrollada para determinar la temperatura de coexistencia entre dos fases [30]. Un método similar fue aplicado por Pereira y colaboradores [38]. En el trabajo citado se insertó un cilindro infinito de hielo en agua y se determinó la temperatura de fusión de dicho cilindro. El mismo método de Bai y Li se ha utilizado para investigar la nucleación de clatratos [20, 25].

En este caso, se implementará esta metodología para estudiar un cluster esférico tridimensional de hielo insertado en agua subenfriada. Esto se acerca a la situación experimental en la cual el cluster inicial está totalmente inmerso en agua líquida.

Para simular condiciones termodinámicas parecidas a las experimentales, será necesario simular un cluster de hielo de gran tamaño. Sin embargo, para evitar efectos de tamaño finito se debe sumergir dicho cluster en un sistema con un número de moléculas casi veinte veces las moléculas del cluster. Por ejemplo, para simular un cluster de 4000 moléculas de hielo, se necesita simular un sistema de 80000 moléculas de agua. La metodología puede ser entonces llevada a cabo de una manera muy sencilla y es particularmente útil a un moderado subenfriamiento donde otras técnicas como el “Umbrella Sampling” [6, 8], “forward flux sampling” [4] o “transition path sampling” [12] pueden ser numéricamente demasiado caras. Una vez que se ha estimado el tamaño del cluster crítico (N_c), mediante la Teoría Clásica de Nucleación (CNT), asumiendo una geometría esférica del cluster se obtiene la energía interfacial líquido-sólido, γ mediante la ecuación:

$$\gamma = \left(\frac{3N_c\rho_s^2|\Delta\mu|^3}{32\pi} \right)^{1/3} \quad (3.22)$$

Donde N_c es el número de moléculas del cluster crítico, ρ_s es la densidad del sólido y $\Delta\mu$ es el incremento del potencial químico entre el líquido metaestable y el sólido a la temperatura considerada. Esta expresión permite obtener un valor de γ asociado a un tamaño de cluster determinado. Una vez calculada γ , se puede obtener la altura de la barrera de nucleación (ΔG_c) utilizando la expresión 3.17.

Parámetro de orden

El parámetro de orden es la herramienta que permite diferenciar en simulación un estado de agregación de otro; por ejemplo permite diferenciar entre un líquido y un sólido. Existen muchos parámetros de orden, tantos como aproximaciones se pueden hacer a una estructura física. En esta

3. Fundamento teórico

tesis se aplicará el parámetro más utilizado en la descripción de estructuras cristalinas de agua. La elección del valor del parámetro de orden está basada en un algoritmo dependiente de los armónicos esféricos [33] (Ec. 3.23). De esta forma, el parámetro de orden permite discriminar las moléculas de una red cristalina (sólido) de las moléculas de líquido. En particular, el parámetro de orden que se va a utilizar en esta tesis es el “ q_6 ”, el cual es función de los siguientes 13 vectores ($m=-6,6$):

$$q_{6m}(i) = \frac{1}{N_b(i)} \sum_{j=1}^{N_b(i)} Y_{6m}(r_{ij}) \quad (3.23)$$

Donde N_b es el número total de vecinos de la partícula i , r_{ij} es la distancia entre la partícula i y cada uno de sus vecinos j y Y_{6m} son los armónicos esféricos de orden m . Para evaluar los vecinos de cada partícula i , se utiliza como distancia umbral el primer mínimo (r_n) de la función de distribución radial ($g(r)$) Oxígeno-Oxígeno: si la partícula j se encuentra a una distancia $r_{ij} < r_n$, entonces j es un primer vecino de i , $N_b(i)$ será el número total de vecinos de la partícula i . De esta manera se calculan las componentes “ q_{6m} ” para $2l + 1 = 13$ (siendo $l=6$) de cada partícula en función de los armónicos esféricos Y_{6m} y de las distancias de una molécula con sus vecinas (r_{ij}). Una vez calculadas las componentes (q_{6m}) para cada partícula, se calcula el promedio de todas las componentes de las partículas vecinas de la molécula i con las de sus vecinas y con la de ella misma. (Ec. 3.24)

$$\bar{q}_{6m}(i) = \frac{1}{P_i} \sum_{j=0}^{P_i} q_{6m}(j) \quad (3.24)$$

Donde P_i son todas las moléculas vecinas a la molécula i e i misma. Por último se halla el valor del módulo del vector promedio obtenido ($\bar{q}_6(i)$) para cada partícula i :

$$\bar{q}_6(i) = \sqrt{\frac{4\pi}{13} \sum_{m=-6}^6 |\bar{q}_{6m}(i)|^2} \quad (3.25)$$

El valor de “ $q_{6m}(i)$ ” depende del número de vecinos cercanos a la molécula i . En función de las posiciones de las moléculas y de los productos escalares entre ellas, incluso el parámetro de orden es capaz de relacionar e identificar las moléculas pertenecientes a una estructura fcc, bcc, hcp o líquido. En función del módulo que tenga el vector promedio calculado, se puede discernir entre un sólido o un líquido. Si el valor del módulo es alto, el sistema se encuentra en estado sólido, en caso contrario, se tratará de un

líquido. Esto se debe a que la contribución de los armónicos esféricos es mayor si las partículas están ordenadas que si están distribuidas al azar (como en el caso del líquido). Otra ventaja del parámetro de orden es que no tiene un valor único, si no que tiene un valor determinado para cada estructura cristalográfica que tenga el sistema (Fig. 3.12).

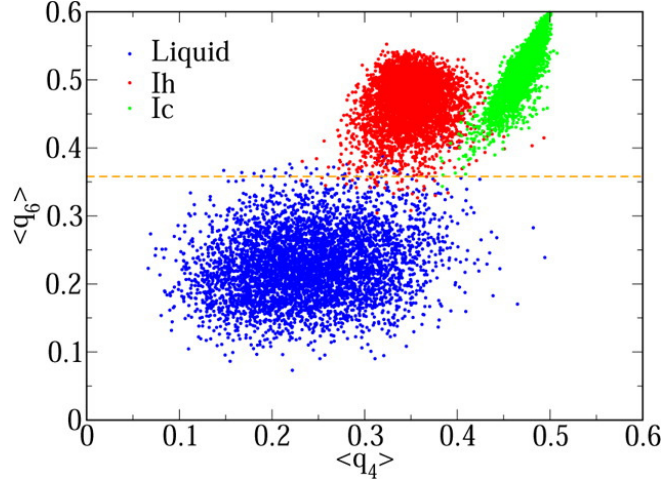


Figura 3.12: Asignación del valor del parámetro de orden para distinguir las moléculas de sólido de las moléculas de líquido. Los símbolos azules corresponden a las moléculas de líquido, los puntos rojos corresponden al hielo Ih y los puntos verdes corresponden al hielo Ic. [39]

3.2.3. Integración Termodinámica

La integración termodinámica es una herramienta que permite calcular la diferencia de potencial químico entre dos fases ($\Delta\mu$). Este factor es indispensable en la técnica de Seeding para poder calcular la energía libre interfacial líquido-sólido (γ) y la barrera de nucleación (ΔG_c). $\Delta\mu$ resulta de la integración de las entalpías en un intervalo de temperaturas [$T_1 - T_2$] (Ec.3.26).

$$\frac{G(T_2, P)}{N\kappa_B T_2} = \frac{G(T_1, P)}{N\kappa_B T_1} - \int_{T_1}^{T_2} \frac{H(T)}{N\kappa_B T^2} \quad (3.26)$$

Donde $H(T)$ es la entalpía total del sistema a una temperatura (T), G es la energía libre de Gibbs y G/N es el potencial químico (μ) y κ_B es la constante de Boltzman. La ecuación 3.26 se obtiene por simples relaciones termodinámicas.

3. Fundamento teórico

Partiendo de la definicin de G:

$$G = H - TS \quad (3.27)$$

Donde H y S son la entalpía y la entropía del sistema respectivamente. Se dividen todos los términos por “T”:

$$\frac{G}{T} = \frac{H}{T} - S \quad (3.28)$$

Después de aplicar diferenciales:

$$d\left(\frac{G}{T}\right) = dH\left(\frac{1}{T}\right) + Hd\left(\frac{1}{T}\right) - dS \quad (3.29)$$

Dado que $dH = TdS + Vdp$, se sustituye en la ecuación anterior:

$$d\left(\frac{G}{T}\right) = \frac{V}{T}dp + Hd\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.30)$$

Trabajando en condiciones isobaras “p” es constante, por lo tanto de la ecuación anterior se despeja la entalpía “H”:

$$H = \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right)_p \quad (3.31)$$

Utilizando la igualdad:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{1}{T^2} \quad (3.32)$$

Se llega a la expresión:

$$\frac{H}{T^2} = \left(-\frac{\partial(G/T)}{\partial(T)}\right)_p \quad (3.33)$$

Se integra a ambos lados de la ecuación desde T_1 hasta T_2 y dividiendo en ambos lados de la ecuación por Nk_B se obtiene la Ec. 3.26 que es la expresión que se va a utilizar en el proceso de integración termodinámica para calcular la diferencia entre el potencial químico del agua subenfriada y el potencial químico del hielo.

Desde un punto de vista práctico, lo que se hace es simular por separado agua a distintas temperaturas y hielo a distintas temperaturas y evaluar la ecuación 3.26 Una vez se ha obtenido la expresión para la realización de la integración termodinámica, para ello se realizan “n” simulaciones a varias temperaturas para una determinada presión (NpT) tanto para un sistema de agua como para un sistema de hielo. Los resultados de las simulaciones se ajustan a un polinomio de segundo grado dependiente de la temperatura:

$$H(T) = a + bT + cT^2$$

Aplicando la integración a este tipo de polinomio se obtiene el siguiente desarrollo:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N\kappa_B} \int_{T_1}^{T_2} \frac{H(T)}{T^2} dT &= \frac{1}{N\kappa_B} \int_{T_1}^{T_2} \frac{a + bT + cT^2}{T^2} dT = \\ \frac{1}{N\kappa_B} \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{a}{T^2} + \frac{b}{T} + c \right) dT &= \frac{1}{N\kappa_B} \left[\left[-\frac{a}{T} \right]_{T_1}^{T_2} + [b \ln T]_{T_1}^{T_2} + [cT]_{T_1}^{T_2} \right] \\ \frac{\mu}{\kappa_B T_2} - \frac{\mu}{\kappa_B T_1} &= \left[a \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + b \ln \frac{T_2}{T_1} + c(T_2 - T_1) \right] \end{aligned} \quad (3.34)$$

De esta manera se puede calcular la diferencia de potencial químico ($\Delta\mu$) entre las dos fases. Obtener el valor de $\Delta\mu$ a la temperatura que hace que el cluster sea crítico será necesario para poder calcular tanto γ como ΔG según las ecuaciones 3.22 y 3.17.

3.3. Propiedades de transporte

En los objetivos 2 y 3 se presentan los estudios de agua en sistemas confinados. Actualmente se están llevando a cabo muchos esfuerzos para intentar caracterizar y estudiar las propiedades del agua en este tipo de sistemas a fin de comprender el comportamiento del agua en estas condiciones. Como se explicará en los capítulos 5 y 6, los sistemas nano-confinados pueden tener múltiples aplicaciones desde la desalinización del agua, o la entrega de fármacos o como mecanismo para evitar la formación de hielo. Estas aplicaciones son las que justifican el estudio de las propiedades del agua, no sólo aquellas que determinan la estructura que adopta el agua en estos nano-sistemas sino aquellas propiedades dinámicas como la viscosidad o la difusión que permitirán construir un mapa completo del agua confinada.

3.3.1. Viscosidad

La viscosidad [46] se define como la resistencia que ejerce un fluido a fluir. Cuando un fluido se encuentra entre dos placas paralelas y tiramos de ellas en direcciones opuestas aparece una fuerza que se denomina “shear force” F_i . La frecuencia con la que estas placas son desplazadas se denomina “shear rate” γ . Las ecuaciones microscópicas de movimiento que definen el “shear flow” son:

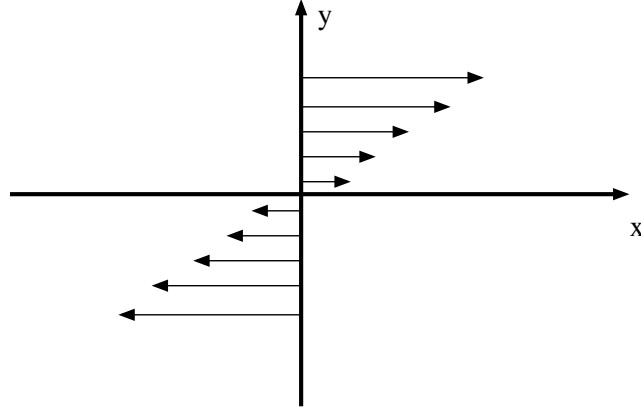


Figura 3.13: Representación de la variación de la velocidad de flujo en función de la posición al eje y .

$$\dot{r} = \frac{P_i}{m_i} + \gamma y_i \hat{x} \quad (3.35)$$

$$\dot{P}_i = F_i - \gamma p_{y_i} \hat{x} \quad (3.36)$$

Donde F_i es la “shear force”, γ es el parámetro conocido como “shear rate”, m_i es la masa y P_i es el momento de la molécula.

La descripción esquemática de este sistema dinámico corresponde a la presencia de una velocidad de flujo: $v(y) = \gamma y \hat{x}$ mostrada en la figura 3.13.

El flujo a lo largo del eje x incrementa a medida que y aumenta. Estas diferencias crean una anisotropía en el sistema. De tal manera, el momento de las moléculas quedaría definido como:

$$P_i = P_i + m_i v(y_i) \quad (3.37)$$

La aplicación de la “shearing force”, crearía una asimetría en la presión interna. Para explicar esta asimetría, necesitamos un análogo de la presión del sistema que tenga en cuenta la dependencia con la dirección. Esta magnitud se conoce como el tensor de presiones y puede ser definida análogamente a la presión isotrópica P . Para estimar la presión (P) se utilizaría:

$$p = \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N \left[\frac{P_i^2}{m_i} + r_i \cdot F_i \right] \quad (3.38)$$

Donde en equilibrio la presión $P = \langle p \rangle$. Donde V es el volumen del sistema. Se puede escribir una estimación para el tensor de presión

$$p_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \left[\frac{(p_i \cdot \hat{e}_\alpha)(p_i \cdot \hat{e}_\beta)}{m_i} + (r_i \cdot \hat{e}_\alpha)(F_i \cdot \hat{e}_\beta) \right] \quad (3.39)$$

Donde \hat{e}_α es un vector unidad en la dirección $\alpha = x, y, z$. Este tensor de presiones (de nueve componentes) nos proporciona información sobre las anisotropías espaciales definidas por las componentes de fuera de la diagonal principal del tensor.

Mientras que en los sistemas de bulk la presión está definida por las componentes de la diagonal principal debido a la isotropía, la aplicación de la “shear force” de acuerdo al esquema descrito da un valor no-nulo de la componente xy del tensor P_{xy} . De hecho, P_{xy} está relacionado con la velocidad de flujo mediante la expresión:

$$P_{xy} = -\eta \frac{\partial v_x}{\partial y} = -\eta y \quad (3.40)$$

Donde η es el coeficiente conocido como “shear viscosity”. Despejando η tenemos:

$$\eta = -\frac{P_{xy}}{\gamma} = -\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle p_{xy}(t) \rangle}{\gamma} \quad (3.41)$$

Donde $\langle p_{xy}(t) \rangle$ es el promedio del tensor de presión en no equilibrio. Para calcular $\langle p_{xy}(t) \rangle$ utilizaremos la fórmula de respuesta lineal asumiendo unas igualdades previas:

$$F_e(t) = 1 \quad C_i = \gamma y_i \hat{x} \quad D_i(x) = -\gamma p_{y_i} \hat{x}$$

El flujo disipativo $j(x)$ se expresa:

$$\begin{aligned} j(x) &= \sum_{i=1}^N \left[C_i \cdot F_i - D_i \cdot \frac{p_i}{m_i} \right] \\ &= \sum_{i=1}^N \left[\gamma y_i (F_i \cdot \hat{x}) + \gamma p_{y_i} \frac{p_i \cdot \hat{x}}{m_i} \right] \\ &= \gamma \sum_{i=1}^N \left[\frac{(p_i \cdot \hat{y})(p_i \cdot \hat{x})}{m_i} + (r_i \cdot \hat{y})(F_i \cdot \hat{x}) \right] \\ &= \gamma V p_{xy} \end{aligned}$$

De acuerdo con la expresión de respuesta lineal:

3. Fundamento teórico

$$\langle p_{xy}(t) \rangle = \langle p_{xy} \rangle_0 - \beta \gamma V \int_0^t ds \langle p_{xy}(0) p_{xy}(t-s) \rangle_0$$

De tal manera la viscosidad quedaría como:

$$\eta = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[-\frac{\langle p_{xy}(t) \rangle_0}{\gamma} \beta V \int_0^t ds \langle p_{xy}(0) p_{xy}(t-s) \rangle_0 \right]$$

El término $\langle \dots \rangle_0$ describe el promedio para $\gamma = 0$ a volumen constante. Para una distribución canónica en equilibrio $\langle p_{xy} \rangle_0 = 0$. Por último, tomando el límite cuando $t \rightarrow \infty$, la ecuación anterior queda:

$$\eta = \frac{V}{\kappa_B T} \int_0^\infty dt \langle p_{xy}(0) p_{xy}(t) \rangle_0 \quad (3.42)$$

Donde V es el volumen del sistema, κ_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura.

Esta expresión relaciona un coeficiente de transporte como es en este caso la viscosidad y la integral de una función de autocorrelación en equilibrio. Esta relación se conoce como la ecuación de Green-Kubo. En este caso relacionamos la viscosidad con la función de autocorrelación de la componente xy del tensor de presiones.

En sistemas isotrópicos, como el agua líquida en bulk, la viscosidad puede calcularse mediante la expresión de Green-Kubo [17, 26]:

En este trabajo, se ha calculado la viscosidad del agua confinada en distintas geometrías, utilizando para ello la ecuación 3.42. En esta expresión, se requiere la utilización de las componentes no-diagonales del tensor de presiones, en concreto aquellas perpendiculares a la dirección del confinamiento. Posteriormente se demostró que esta aproximación no es válida para sistemas confinados. En la sección 5, se ha desarrollado una expresión para el cálculo de la viscosidad en sistemas confinados, basada en la expresión de Stokes - Einstein que relaciona el coeficiente de difusión con la viscosidad del sistema:

$$D = \frac{\kappa_B T}{6\pi\eta r} \quad (3.43)$$

Donde κ_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, D es el coeficiente de difusión y r es el radio de la molécula, aproximada a una esfera.

En esta nueva expresión, presentada en la sección 5, “ r ” se sustituye por σ_h , que corresponde al diámetro hidrodinámico, definido como una esfera perfecta que presentaría la misma fricción hidrodinámica que la molécula. Finalmente, Simonnin y colaboradores [42] resolvieron esta ecuación para un sistema confinado entre placas paralelas teniendo en cuenta las contribuciones

de imágenes hidrodinámicas situadas dentro de las placas. En esta expresión se incluye el tamaño del sistema d , en este caso será la distancia entre placas.

$$\eta = \frac{\kappa_B T}{3\pi D \sigma_h} \left[1 + \frac{3}{8} \frac{\sigma_h}{d} \ln \left(\frac{2d}{\sigma_h} \right) \right] \quad (3.44)$$

Cuando el sistema es muy grande y d tiende a infinito, se recupera la expresión 3.43 para bulk.

3.3.2. Coeficiente de difusión

La definición utilizada en esta tesis de la difusión se ha extraído de la referencia [16]. La difusión es el proceso mediante el cual un perfil de concentración inicialmente no uniforme (por ejemplo una gota de tinta en agua) es suavizado en ausencia de un flujo. La difusión es causada por el movimiento de las moléculas en el fluido. La ley macroscópica que describe la difusión es la ley de Fick que establece que el flujo j es proporcional al gradiente negativo de la concentración de las especies:

$$j = -D \nabla c \quad (3.45)$$

Donde D es el coeficiente de difusión. Nos centraremos en el caso más simple, donde las moléculas de las especies que difunden son idénticas a las del medio. Estas moléculas son “etiquetadas” para poder estudiar su difusión pero de tal manera que esta etiqueta no afecta a la interacción con las otras moléculas. Para calcular la evolución temporal del perfil de concentración de la especie etiquetada:

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} + \nabla \cdot j(r, t) = 0 \quad (3.46)$$

Sustituyendo la ecuación 3.45 en la ecuación 3.46 se obtiene:

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} - D \nabla^2 c(r, t) = 0 \quad (3.47)$$

Podemos resolver la ecuación 3.47 con la condición de contorno:

$$c(r, 0) = \delta(r) \quad (3.48)$$

Donde $\delta(r)$ es la delta de Dirac para dar:

$$c(r, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{d/2}} \exp \left(-\frac{r^2}{4Dt} \right) \quad (3.49)$$

3. Fundamento teórico

Donde d denota la dimensionalidad del sistema. En lo sucesivo, no necesitaremos $c(r,t)$ sino la dependencia de su segundo momento con el tiempo:

$$\langle r^2(t) \rangle \equiv \int dr c(r,t) r^2 \quad (3.50)$$

Donde imponemos que:

$$\int dr c(r,t) = 1 \quad (3.51)$$

Podemos obtener una ecuación para la evolución temporal de $\langle r^2(t) \rangle$ multiplicando la ecuación 3.47 por r^2 e integrando sobre todo el espacio. Esto resulta:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int r^2 c(r,t) = D \int dr r^2 \nabla^2 c(r,t) \quad (3.52)$$

El término de la izquierda de la ecuación es igual a:

$$\frac{\partial \langle r^2(t) \rangle}{\partial t} \quad (3.53)$$

Integrando el término de la derecha se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle r^2(t) \rangle}{\partial t} &= D \int dr r^2 \nabla^2 c(r,t) \\ &= D \int dr \nabla \cdot (r^2 \nabla c(r,t)) - D \int dr \nabla r^2 \cdot \nabla c(r,t) \\ &= D \int dr S(r^2 \nabla c(r,t)) - 2D \int dr r \cdot \nabla c(r,t) \\ &= 0 - 2D \int dr (\nabla \cdot r c(r,t)) + 2D \int dr (\nabla \cdot r) c(r,t) \\ &= 2dD \end{aligned} \quad (3.54)$$

La ecuación 3.54 relaciona el coeficiente de difusión D con el perfil de concentración. Esta relación fue obtenida por Einstein [3] y ha sido la expresión utilizada en esta tesis para el cálculo del coeficiente de difusión a través del cálculo del desplazamiento cuadrático medio:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \|r_i(t) - r_i(0)\|^2 \rangle = 2dim \times t \quad (3.55)$$

Donde r_i es la posición de la partícula “i”, “dim” son las dimensiones en las que se evalúa el movimiento, en el caso de agua bulk, $dim = 3$.

Teniendo en cuenta la relación de Einstein del coeficiente de difusión con la movilidad μ , la difusión en la dirección no confinada ($D_{||}$) se define como:

$$D_{||} = \kappa_B T \mu_{||} \quad (3.56)$$

Donde la ecuación de Stokes puede ser utilizada para definir el diámetro hidrodinámico de las partículas σ_h . Cuando la distancia entre las paredes (o el diámetro del tubo) es considerablemente mayor que el diámetro de las partículas, puede utilizarse [21, 31, 40]:

$$\frac{1}{\mu_{||}} = 3\pi\eta\sigma_h \left(\frac{1}{1 + \frac{3}{8} \frac{\sigma_h}{2z + \sigma_h}} + \frac{1}{1 + \frac{3}{8} \frac{\sigma_h}{2(d-z) + \sigma_h}} \right) \quad (3.57)$$

Donde z es la posición vertical de los “shear planes” comprendida entre 0 y d .

El coeficiente de difusión promedio quedaría definido como:

$$D_{||} = \frac{1}{d} \int_0^d D_{||}(z) dz \quad (3.58)$$

Después de un complejo procedimiento de cálculo explicado en las referencias [21, 31, 40, 42], se obtiene la expresión final generalizada para $d \gg \sigma_h$:

$$D_{||} = \frac{\kappa_B T}{3\pi\eta\sigma_h} \left[1 + \frac{3}{8} \frac{\sigma_h}{d} \ln \left(\frac{2d}{\sigma_h} \right) \right] \quad (3.59)$$

Esta ecuación se ha utilizado en la sección 5 para calcular el coeficiente de difusión del agua confinada en función de la distancia a las paredes (d).

3.4. Velocidad del sonido

En la última parte de esta tesis se ha trabajado con agua salada. Como se explica en el objetivo número 4, se ha utilizado el modelo Madrid [11] para llevar a cabo las simulaciones de agua con NaCl. Estos cálculos tienen como objetivo estimar las posibles anomalías de las propiedades respuesta que pueden aparecer en las condiciones simuladas. Además estos resultados se compararán con medidas experimentales.

En el caso de las simulaciones, las propiedades respuesta se pueden determinar directamente evaluando las fluctuaciones a lo largo del tiempo de la entalpía, la energía interna y el volumen que nos darán como resultado las capacidades caloríficas C_V y C_p y la compresibilidad isoterma κ_T . Más

3. Fundamento teórico

adelante se verá cómo estas funciones respuesta se relacionan entre sí y dan como resultado la velocidad del sonido (c).

A nivel experimental no se pueden determinar las propiedades respuesta que sí se pueden obtener mediante simulación molecular. Sin embargo, experimentalmente se puede medir la velocidad del sonido (c) y mediante las relaciones termodinámicas estimar las posibles causas de las anomalías (máximos o mínimos) de c .

Un mínimo en la velocidad del sonido se relaciona con un máximo en las funciones respuesta que la constituyen, siendo éstas las capacidades calorífica a presión (C_p) y a volumen (C_V) constante y la compresibilidad isoterma (κ_T). De tal manera, la velocidad del sonido se calcula mediante la ecuación de Newton-Laplace:

$$c = \sqrt{\frac{C_p}{C_V} \frac{1}{\rho \kappa_T}} \quad (3.60)$$

Donde ρ es la densidad del sistema. C_p es la capacidad calorífica a presión constante, definida mediante las fluctuaciones en la entalpía del sistema:

$$C_p = \frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{\kappa_B T^2} \quad (3.61)$$

Donde H es la entalpía, κ_B la constante de Boltzmann y T la temperatura.

La capacidad calorífica a volumen constante viene dada por la expresión:

$$C_V = \frac{\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2}{\kappa_B T^2} \quad (3.62)$$

Donde U es la energía del sistema. La última función de respuesta que se relaciona con la velocidad del sonido (c), es la compresibilidad isoterma, κ_T :

$$\kappa_T = \frac{\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2}{\langle V \rangle \kappa_B T} \quad (3.63)$$

Donde V es el volumen del sistema.

La capacidad calorífica a volumen constante se calcula mediante simulaciones NVT y se evalúan las fluctuaciones de la energía total a lo largo del tiempo (ec. 3.62). Este tipo de análisis requieren largos tiempos de simulación para reducir el error en los cálculos aumentando el coste computacional conforme se trabaja a temperaturas más bajas. Por otro lado, la C_p y la κ_T se calculan en el colectivo isobárico - isotérmico (ecuaciones 3.61 y 3.63 respectivamente). En el primer caso se calculan las fluctuaciones de la entalpía

en función de la temperatura a lo largo del tiempo (ec. 3.61). En la compresibilidad isoterma se estudia la variación del volumen con respecto a la presión (ec. 3.63). Estas dos propiedades requieren incluso mayores tiempos de simulación que las realizadas en el colectivo canónico para evitar errores sistemáticos.

3. Fundamento teórico

Bibliografía

- [1] JLF Abascal, E Sanz, R García Fernández, and C Vega. A potential model for the study of ices and amorphous water: Tip4p/ice. *The Journal of chemical physics*, 122(23):234511, 2005.
- [2] Jose LF Abascal and Carlos Vega. A general purpose model for the condensed phases of water: Tip4p/2005. *The Journal of chemical physics*, 123(23):234505, 2005.
- [3] MP Allen. *Tildesley. DJ Computer simulation of liquids*. Oxford: Clarendon Press, 1987.
- [4] Rosalind J Allen, Patrick B Warren, and Pieter Rein Ten Wolde. Sampling rare switching events in biochemical networks. *Physical review letters*, 94(1):018104, 2005.
- [5] JL Aragoes and C Vega. Plastic crystal phases of simple water models. *The Journal of chemical physics*, 130(24):244504, 2009.
- [6] Stefan Auer and Daan Frenkel. Prediction of absolute crystal-nucleation rate in hard-sphere colloids. *Nature*, 409(6823):1020, 2001.
- [7] Stefan Auer and Daan Frenkel. Numerical prediction of absolute crystallization rates in hard-sphere colloids. *The Journal of chemical physics*, 120(6):3015–3029, 2004.
- [8] Stefan Auer and Daan Frenkel. Quantitative prediction of crystal-nucleation rates for spherical colloids: A computational approach. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 55:333–361, 2004.
- [9] Xian-Ming Bai and Mo Li. Calculation of solid-liquid interfacial free energy: A classical nucleation theory based approach. *The Journal of chemical physics*, 124(12):124707, 2006.

BIBLIOGRAFÍA

- [10] Richard Becker and Werner Döring. Kinetische behandlung der keimbildung in übersättigten dämpfen. *Annalen der Physik*, 416(8):719–752, 1935.
- [11] AL Benavides, MA Portillo, VC Chamorro, JR Espinosa, JLF Abascal, and C Vega. A potential model for sodium chloride solutions based on the tip4p/2005 water model. *The Journal of chemical physics*, 147(10):104501, 2017.
- [12] Peter G Bolhuis, David Chandler, Christoph Dellago, and Phillip L Geissler. Transition path sampling: Throwing ropes over rough mountain passes, in the dark. *Annual review of physical chemistry*, 53(1):291–318, 2002.
- [13] DA Case and M Karplus. Dynamics of ligand binding to heme proteins. *Journal of molecular biology*, 132(3):343–368, 1979.
- [14] L Farkas. Keimbildungsgeschwindigkeit in übersättigten dämpfen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 125(1):236–242, 1927.
- [15] Felix Franks. *Water: a matrix of life*. Royal Society of Chemistry, 2007.
- [16] Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*, volume 1. Elsevier, 2001.
- [17] Melville S Green. Markoff random processes and the statistical mechanics of time-dependent phenomena. ii. irreversible processes in fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 22(3):398–413, 1954.
- [18] Berk Hess, Carsten Kutzner, David Van Der Spoel, and Erik Lindahl. Gromacs 4: algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation. *Journal of chemical theory and computation*, 4(3):435–447, 2008.
- [19] RW Hockney, SP Goel, and JW Eastwood. Quiet high-resolution computer models of a plasma. *Journal of Computational Physics*, 14(2):148–158, 1974.
- [20] Liam C Jacobson and Valeria Molinero. Can amorphous nuclei grow crystalline clathrates? the size and crystallinity of critical clathrate nuclei. *Journal of the American Chemical Society*, 133(16):6458–6463, 2011.

-
- [21] L Joly, C Ybert, and L Bocquet. Brownian motion near a partial-slip boundary: A local probe of the no-slip condition. *Phys. Fluids*, 17(10):103102, 2005.
- [22] William L Jorgensen and Julian Tirado-Rives. The oplis [optimized potentials for liquid simulations] potential functions for proteins, energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin. *Journal of the American Chemical Society*, 110(6):1657–1666, 1988.
- [23] In Suk Joung and Thomas E Cheatham III. Determination of alkali and halide monovalent ion parameters for use in explicitly solvated biomolecular simulations. *The journal of physical chemistry B*, 112(30):9020–9041, 2008.
- [24] Martin Karplus and J Andrew McCammon. Molecular dynamics simulations of biomolecules. *Nature Structural & Molecular Biology*, 9(9):646, 2002.
- [25] Brandon C Knott, Valeria Molinero, Michael F Doherty, and Baron Peters. Homogeneous nucleation of methane hydrates: Unrealistic under realistic conditions. *Journal of the American Chemical Society*, 134(48):19544–19547, 2012.
- [26] Ryogo Kubo. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. i. general theory and simple applications to magnetic and conduction problems. *Journal of the Physical Society of Japan*, 12(6):570–586, 1957.
- [27] R Kumar, JR Schmidt, and JL Skinner. Hydrogen bonding definitions and dynamics in liquid water. *The Journal of chemical physics*, 126(20):05B611, 2007.
- [28] I-Feng W Kuo and Christopher J Mundy. An ab initio molecular dynamics study of the aqueous liquid-vapor interface. *Science*, 303(5658):658–660, 2004.
- [29] Damien Laage and James T Hynes. A molecular jump mechanism of water reorientation. *Science*, 311(5762):832–835, 2006.
- [30] AJC Ladd and LV Woodcock. Interfacial and co-existence properties of the lennard-jones system at the triple point. *Molecular Physics*, 36(2):611–619, 1978.
- [31] Eric Lauga and Todd M. Squires. Brownian motion near a partial-slip boundary: A local probe of the no-slip condition. *Phys. Fluids*, 17(10):103102, 2005.

BIBLIOGRAFÍA

- [32] CP Lawrence and JL Skinner. Ultrafast infrared spectroscopy probes hydrogen-bonding dynamics in liquid water. *Chemical physics letters*, 369(3-4):472–477, 2003.
- [33] Wolfgang Lechner and Christoph Dellago. Accurate determination of crystal structures based on averaged local bond order parameters. *The Journal of Chemical Physics*, 129(11):114707, 2008.
- [34] Hee-Seung Lee and Mark E Tuckerman. Structure of liquid water at ambient temperature from ab initio molecular dynamics performed in the complete basis set limit. *The Journal of chemical physics*, 125(15):154507, 2006.
- [35] Alenka Luzar. Resolving the hydrogen bond dynamics conundrum. *The Journal of Chemical Physics*, 113(23):10663–10675, 2000.
- [36] Alenka Luzar and David Chandler. Hydrogen-bond kinetics in liquid water. *Nature*, 379(6560):55, 1996.
- [37] J Martí. Analysis of the hydrogen bonding and vibrational spectra of supercritical model water by molecular dynamics simulations. *The Journal of chemical physics*, 110(14):6876–6886, 1999.
- [38] Rodolfo G Pereyra, Igal Szleifer, and Marcelo A Carignano. Temperature dependence of ice critical nucleus size. *The Journal of chemical physics*, 135(3):034508, 2011.
- [39] Eduardo Sanz, Carlos Vega, JR Espinosa, R Caballero-Bernal, JLF Abascal, and C Valeriani. Homogeneous ice nucleation at moderate supercooling from molecular simulation. *Journal of the American Chemical Society*, 135(40):15008–15017, 2013.
- [40] A Saugey, L Joly, C Ybert, J L Barrat, and L Bocquet. Diffusion in pores and its dependence on boundary conditions. *J. Phys. Condens. Matter*, 17(49):S4075–S4090, 2005.
- [41] Eric Schwegler, Giulia Galli, and François Gygi. Water under pressure. *Physical Review Letters*, 84(11):2429, 2000.
- [42] Pauline Simonnin, Benoît Noetinger, Carlos Nieto-Draghi, Virginie Marry, and Benjamin Rotenberg. Diffusion under Confinement: Hydrodynamic Finite-Size Effects in Simulation. *J. Chem. Theory Comput.*, 13(6):2881–2889, 2017.

- [43] PH-L Sit and Nicola Marzari. Static and dynamical properties of heavy water at ambient conditions from first-principles molecular dynamics. *The Journal of chemical physics*, 122(20):204510, 2005.
- [44] Frank H Stillinger and Aneesur Rahman. Molecular dynamics study of liquid water under high compression. *The Journal of Chemical Physics*, 61(12):4973–4980, 1974.
- [45] Teodora Todorova, Ari P Seitsonen, Jürg Hutter, I-Feng W Kuo, and Christopher J Mundy. Molecular dynamics simulation of liquid water: hybrid density functionals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(8):3685–3691, 2006.
- [46] Mark Tuckerman. The shear viscosity, 2000.
- [47] D Turnbull and J Co Fisher. Rate of nucleation in condensed systems. *The Journal of chemical physics*, 17(1):71–73, 1949.
- [48] Loup Verlet. Computer “experiments” on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical review*, 159(1):98, 1967.
- [49] Martin Volmer and A Weber. Keimbildung in übersättigten gebilden. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 119(1):277–301, 1926.
- [50] Ph Wernet, D Nordlund, Uwe Bergmann, M Cavalleri, M Odelius, H Ogasawara, Lars-Åke Näslund, TK Hirsch, Lars Ojamäe, P Glatzel, et al. The structure of the first coordination shell in liquid water. *Science*, 304(5673):995–999, 2004.
- [51] Ya B Zeldovich. On the theory of new phase formation: cavitation. *Acta Physicochem., USSR*, 18:1, 1943.

BIBLIOGRAFÍA

Tasas de nucleación y velocidad de crecimiento de cristal en la transición líquido-sólido bajo campos eléctricos

4.1. Resumen

Investigamos con simulaciones por ordenador el efecto de aplicar un campo eléctrico en la transición de agua líquida a hielo. Utilizamos una combinación de técnicas de simulación para obtener las tasas de crecimiento de cristal (coexistencia directa), tasas de nucleación (“Seeding”) y energías libres interfaciales (Seeding y Mold Integration). Primero, consideramos que el hielo I_h , es el polimorfo más estable en ausencia de campo. Su temperatura de fusión normal, la velocidad de crecimiento del cristal y la velocidad de nucleación (para un supercooling dado) disminuyen a medida que aumenta la intensidad del campo. Luego, estudiamos el hielo cúbico polarizado, o hielo I_{cf} , la fase sólida más estable bajo un campo eléctrico fuerte. Su punto de fusión normal aumenta con el campo y, para un subenfriamiento dado, bajo el campo estudiado (0.3 V/nm) el hielo I_{cf} nuclea y crece a una tasa similar a la del hielo I_h en ausencia de campo. El efecto neto del campo sería entonces que el hielo nuclea a mayores temperaturas, pero en forma de hielo I_{cf} . La principal conclusión de este trabajo es que los campos eléctricos razonables (no lo suficientemente fuertes como para romper la molécula de agua) no son relevantes en el contexto de la nucleación de hielo homogénea a 1 bar.

4.2. Introducción

El efecto de un campo eléctrico aplicado sobre la estabilidad térmica y las transiciones de fase del agua es aún hoy en día una cuestión de debate [12, 13, 14], planteando preguntas como si el campo externo podría inducir la aparición de nuevas fases de hielo, cómo podría verse afectada la temperatura de fusión, o si el campo eléctrico podría alterar la nucleación del hielo o los procesos de crecimiento de cristales.

La respuesta a las preguntas mencionadas anteriormente podría mejorar nuestra comprensión de los aspectos microscópicos de la termodinámica y la cinética de las transiciones de fase hielo-agua bajo fuertes campos eléctricos, con posibles aplicaciones como los shortcuts en líneas de alta tensión [42], procesamiento de alimentos, y crioconservación de células [54] y tejidos vivos [36, 63].

Por un lado, los resultados experimentales publicados anteriormente sugirieron que los campos eléctricos mejoran la autodifusión del agua en entornos confinados [10] y aumentan el supercooling [48, 61] afectando así tanto a la nucleación del hielo como al crecimiento, ya sea favoreciéndolo [8] o dificultándolo, dependiendo de la carga de la superficie [11].

Por otro lado, muchas simulaciones han investigado el efecto de campos eléctricos muy elevados (desde 5 to 20 V/nm) mostrando que, mientras se favorece la cristalización de hielo I_c [56, 57, 58], se disminuye el coeficiente de difusión, introduciendo cambios estructurales en el agua líquida [32, 33, 35, 39, 60].

En la referencia [2], los autores estudiaron numéricamente el efecto de campos eléctricos moderados (0.15-0.3 V/nm, aún mayores que la fuerza dieléctrica del agua real, 0.06-0.07 V/nm) [28] en el diagrama de fases hielo-líquido, incrementando la estabilidad termodinámica de las fases con mayores constantes dieléctricas.

Concretamente, predijeron que un campo de 0.3 V/nm desplazaba el punto de fusión del hielo I_h hacia menores valores a bajas presiones. En el mismo trabajo, los autores sugirieron que el hielo cúbico (I_c) podría ser más estable que el hielo I_h para un campo de 0.15 V/nm a 1 bar, dado que la estructura del hielo I_c permitiría la saturación de la polarización ($\langle M \rangle / (N \mu_{eff}) = 1$, donde μ_{eff} es el momento dipolar efectivo del modelo, N el número total de moléculas de hielo y $\langle M \rangle$ la polarización media).

Más tarde, Yan y Patey [66, 67] estudiaron la nucleación heterogénea de hielo del modelo “six-site” [46] y del TIP4P/ICE [1] bajo campos eléctricos moderadamente altos con valores de hasta 2.5 V/nm, aplicados en una estrecha región de (10-20 Å). Mostraron que estos campos eléctricos aceleraban la

nucleación de hielo en las proximidades de esa región y reportaron no sólo el proceso de nucleación de hielo para TIP4P/ICE a temperaturas tan elevadas como el “melting point”, $T_m = 270$ K, si no que también el crecimiento de una fase cúbica desordenada de dipolo (I_c) fuera de esa zona. En un trabajo posterior, los mismos autores [65] mostraron que los campos eléctricos uniformes del orden de 1-2 V/nm incrementan el punto de fusión del modelo six-site [46] y concluyeron que el agua polarizada podría ser subenfriada bajo un campo eléctrico sin necesidad de bajar demasiado la temperatura y así congelar en escalas de tiempo de simulación. También sugirieron que el campo podría reducir la tensión superficial de la interfase hielo/agua pero no proporcionaron ninguna evidencia.

El objetivo de nuestro trabajo es ofrecer un estudio exhaustivo y concluyente sobre el efecto de un campo eléctrico constante sobre la temperatura de coexistencia del agua y el hielo a presión ambiente, sobre la nucleación del hielo y el crecimiento de cristales de dos polimorfos de hielo: hielo hexagonal I_h , el polimorfo más estable en ausencia de campo a presión ambiental, y I_{cf} cúbico (la versión ferroeléctrica del hielo cúbico I_c), el polimorfo más estable cuando se aplica un campo eléctrico intenso.

4.3. Detalles de simulación

A lo largo de nuestro estudio, simulamos agua a través de TIP4P/ICE [1] por medio del paquete GROMACS de dinámica molecular [29] en el conjunto NpT, donde la presión se fija en 1 bar. Con el fin de mantener la presión y la temperatura, utilizamos el barostato [49] de Parrinello-Rahman anisotrópico y el termostato [31, 47] de Nose-Hoover, respectivamente, ambos con un tiempo de relajación de 1 ps. Se utiliza un algoritmo de leap-frog [30] para la integración de las ecuaciones de movimiento, con un paso de tiempo de 2 fs. Las interacciones electrostáticas se calculan mediante la particle mesh Ewald [23]. La parte real del potencial electrostático y la interacción de Lennard-Jones son limitadas en 9\AA , y las correcciones “long-tail” se agregan a las interacciones de Lennard-Jones.

Para obtener la temperatura de fusión y la tasa de crecimiento del hielo, tanto en ausencia como en presencia de un campo externo, utilizamos el método de coexistencia directa [25, 40, 41]. En el método, una fase sólida se pone en contacto con una fase líquida a varias temperaturas.

El punto de fusión se determina como la temperatura más alta a la cual el cristal no se funde. En la Figura 4.1 se muestra una instantánea típica de la caja de simulación durante una simulación de coexistencia directa, junto con las orientaciones típicas del campo eléctrico (en azul) y los vectores de

4. Tasas de nucleación y velocidad de crecimiento de cristal en la transición líquido-sólido bajo campos eléctricos

polarización (en naranja) utilizados en este trabajo.

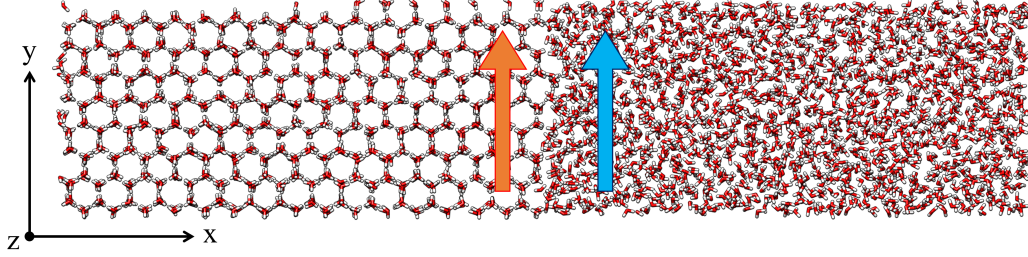


Figura 4.1: Representación de la coexistencia directa de hielo I_h -líquido. La dirección de crecimiento (x) es perpendicular al plano prismático secundario. El campo eléctrico externo es aplicado en la dirección y , paralela a la interfaz (flecha azul). Cuando la fase de hielo se polariza, el correspondiente vector de polarización (flecha naranja) es paralelo al campo externo.

Para calcular la tasa de nucleación, empleamos la técnica de “Seeding” [15, 16, 22, 55] que combina la Teoría de la Nucleación Clásica (CNT) [5, 38, 59] con cálculos numéricos. Una vez que hemos equilibrado un cluster de hielo esférico de un tamaño determinado (N_c) inmerso en agua sobreenfriada, seguimos la evolución temporal del tamaño del cluster a diferentes temperaturas para estimar la temperatura T_c a la que el cluster es crítico (es decir, la temperatura comprendida entre la más alta en la que el cluster crece y la más baja en la que se funde). Se debe tener cuidado al ajustar el parámetro de orden utilizado para detectar el tamaño del cluster (es decir, el número de moléculas de hielo) [43, 68]. Los detalles se proporcionan en el apéndice A.

De acuerdo con la Teoría Clásica de Nucleación, el tamaño crítico del cluster se expresa como:

$$N_c = \frac{32\pi\gamma^3}{3\rho_s^2|\Delta\mu|^3} \quad (4.1)$$

donde ρ_s es la densidad del hielo, $\Delta\mu$ la diferencia de potencial químico entre el hielo y el agua, y γ la energía libre interfacial hielo-agua. Habiendo calculado N_c , podemos evaluar la energía libre interfacial γ de un cluster esférico de un tamaño determinado (es decir, a una temperatura por debajo de la coexistencia) a través de la ecuación. 4.1 calculando ρ_s (a través de simulaciones NpT) y $\Delta\mu = \mu_{ice} - \mu_{water}$ (a través de la integración termodinámica de la ecuación de Gibbs-Helmholtz desde la temperatura de fusión a T_c) [27]. Hay que tener en cuenta que en presencia de un campo externo, el término del Hamiltoniano correspondiente a la interacción entre el campo y

la polarización del sistema no se ha considerado al integrar la diferencia de entalpía entre el sólido y el líquido para obtener $\Delta\mu$.

Conociendo la densidad numérica de clusters críticos, $\rho_f \exp(-\Delta G_c/k_B T)$ (donde ρ_f es la densidad del líquido y $\Delta G_c = \frac{N_c |\Delta\mu|}{2}$ la altura de la barrera de energía de nucleación), la expresión de la CNT para la tasa de nucleación es:

$$J = \sqrt{\frac{|\Delta\mu|}{6\pi k_b T N_c}} f^+ \rho_f \exp(-\Delta G_c/k_B T) \quad (4.2)$$

obtenida multiplicando la densidad numérica de clusters críticos por un pre-factor cinético $\sqrt{\frac{|\Delta\mu|}{6\pi k_b T N_c}} f^+$, donde [16, 37]

$$f^+(T) = \frac{24D(T)N_c(T)^{2/3}}{\lambda^2}, \quad (4.3)$$

es el attachment rate de las partículas al cluster crítico, D es el coeficiente de difusión del líquido y λ la distancia recorrida por una partícula hasta adherirse a la superficie del cluster (λ es típicamente un diámetro molecular; en este trabajo utilizamos $\lambda = 4 \text{ \AA}$, también utilizado anteriormente [16]).

Para el cálculo de la energía libre interfacial hielo-agua en coexistencia, utilizamos el método de “mold integración” [17], basado en el cálculo del trabajo reversible ΔG necesario para inducir la formación de una lámina de cristal incrustada en agua líquida, relacionado con la energía libre interfacial en coexistencia a través de $\Delta G = 2A\gamma$, donde $2A$ corresponde al área de las dos interfaces cristalinas del molde. La formación de la lámina cristalina se induce al activar una interacción atractiva entre las partículas de líquido y los pozos de energía potencial, ubicados en las posiciones de equilibrio de los átomos de oxígeno en el plano de interés de la red del hielo [17, 20].

En todos los casos relacionados con la fase de hielo con una polarización permanente (I_{cf}), el campo eléctrico se aplicó en la dirección paralela al vector de polarización. Al calcular la temperatura de fusión mediante simulaciones de coexistencia directa, expusimos el plano prismático secundario al agua líquida y orientamos el campo eléctrico paralelo a la interfaz (Figura 4.1).

Al calcular la velocidad de nucleación a través del método de “Seeding”, la orientación relativa del campo eléctrico con respecto a la interfaz es irrelevante, debido a la simetría esférica del cluster.

4.4. Resultados

4.4.1. Diagrama de fases del hielo I_h -agua y nucleación de I_h

Basándonos en trabajos previos [2, 65, 66, 67], primero calculamos la temperatura de fusión del hielo I_h , el polimorfo de hielo más estable a presión ambiente, bajo un campo eléctrico constante mediante simulaciones de coexistencia directa [40, 41].

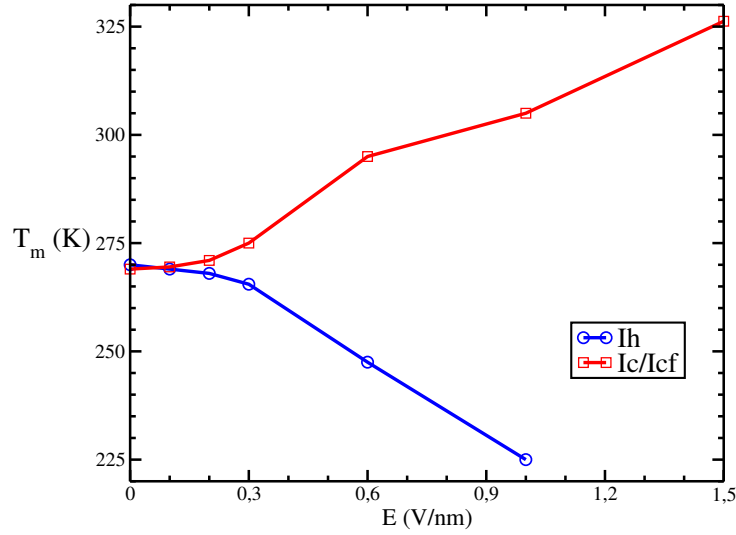


Figura 4.2: Temperaturas de fusión (T_m) del hielo I_h (en azul) y I_c/I_{cf} (en rojo) a 1 bar en función de la magnitud del campo aplicado E .

Como se muestra en la Fig.4.2 (línea azul), cuando $E < 0,15$ V/nm la temperatura de fusión del hielo I_h sólo se ve ligeramente afectada por la presencia del campo (dado que la energía térmica sigue siendo elevada con respecto a la energía de las moléculas bajo el campo aplicado). Tan pronto como $E > 0,15$ V/nm, T_m disminuye hasta $E = 1,0$ V/nm

Para campos mayores de 1.0 V/nm, la temperatura de coexistencia se reduce tanto que establecer la temperatura de fusión por medio de la coexistencia directa se vuelve computacionalmente demasiado costoso. Por lo tanto, el campo eléctrico disminuye la temperatura de fusión, lo que dificulta el crecimiento de hielo I_h . Se espera esta caída de T_m , ya que la constante dieléctrica del agua líquida es ligeramente más alta que la del hielo I_h en el modelo TIP4P/ICE [3], y por lo tanto el agua se estabiliza bajo un fuerte campo eléctrico. Hay que considerar que este no es el caso en el agua expe-

rimental real, donde la constante dieléctrica del hielo I_h es ligeramente más alta que la del agua líquida.

Para entender cómo un campo eléctrico aplicado afecta a la nucleación del hielo I_h a partir de agua superenfriada, calculamos la tasa de nucleación bajo un campo aplicado de 0.3 V/nm, correspondiente al valor más pequeño en el que el efecto del campo en T_m es claramente detectable, y lo comparamos con la tasa de hielo I_h sin ningún campo aplicado. Para calcular la velocidad de nucleación del polimorfo de hielo deseado, utilizamos la técnica de “Seeding” [15, 16, 22, 55].

Habiendo establecido la temperatura de fusión del hielo I_h para 0 V/nm (270 ± 1 K) y 0.3 V/nm (265.5 ± 1 K, ver figura 4.2), calculamos el incremento de potencial químico entre el líquido subenfriado y el hielo I_h usando la integración termodinámica [27].

Como se muestra en la figura 4.3-a, los valores de $\Delta\mu$ sin campo (en negro) y con campo (en azul) son muy similares hasta un supercooling de 30 K. Por tanto, para un supercooling dado, el driving force para la nucleación de hielo I_h no se ve afectado en presencia del campo eléctrico.

Después, preparamos una configuración inicial para los cálculos de Seeding como se describe en la Ref. [21], y estimamos la temperatura a la cual cada cluster de hielo inmerso es crítico. Se debe tener cuidado a la hora de preparar la configuración en presencia de campo, dado que las moléculas colindantes deben poder polarizarse y equilibrar correctamente.

La figura 4.3-b muestra los tamaños críticos del cluster N_c en función del supercooling. Para un tamaño dado, los clusters de hielo I_h bajo 0.3 V/nm (en azul) son críticos a mayores supercoolings que sin campo (en negro).

Haciendo uso de la ecuación 4.1, conociendo $\Delta\mu$, N_c y la densidad del sólido calculamos la energía interfacial hielo-líquido (figura 4.3-c y tabla 4.1). Para cada supercooling, γ_{I_h} (E=0.0 V/nm) es menor que γ_{I_h} (E=0.3 V/nm). Lo mismo sucede en coexistencia, donde γ es calculada mediante la técnica de Mold integration [17], promediando no solamente sobre los tres planos cristalográficos (prismático, prismático secundario y basal) sino también sobre las tres orientaciones relativas del campo aplicado con respecto a la dirección perpendicular del plano.

Habiendo estimado la barrera de energía libre, podemos calcular el attachment rate f^+ como [4]:

$$f^+ = \frac{\langle (N(t) - N_c)^2 \rangle}{2t} \quad (4.4)$$

La ecuación 4.4 se ha utilizado para determinar el attachment rate para el primer caso mostrado en la tabla 4.1. Posteriormente, utilizamos la ecuación 4.3 para el mismo caso para calcular $\lambda \approx 4$. Fijando el valor de λ , y utilizando

4. Tasas de nucleación y velocidad de crecimiento de cristal en la transición líquido-sólido bajo campos eléctricos

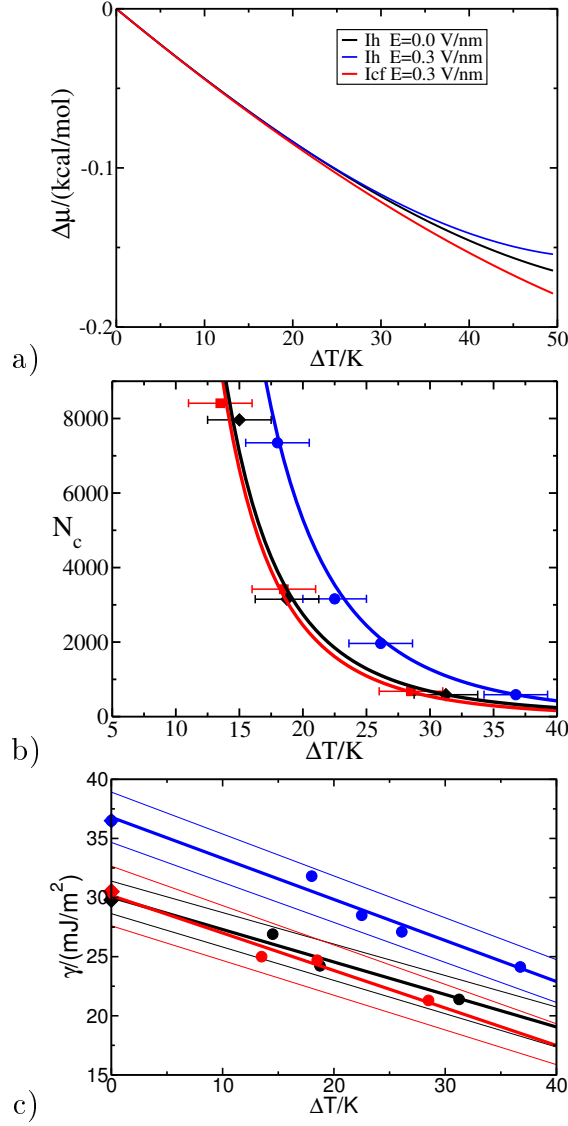


Figura 4.3: a) Diferencia de potencial químico ($\Delta\mu$) entre el líquido y el hielo I_h sin campo eléctrico (en negro), hielo I_h con el campo de 0.3 V/nm (en azul) y hielo I_{cf} con el mismo campo (en rojo), en función del supercooling $\Delta T = T_m - T$. (b) N_c y (c) la energía interfacial en función del supercooling para diferentes tipos de hielo y campos eléctricos (ver la leyenda). El mismo código de colores se aplica para todas las figuras. Las bandas de color indican las barras de error.

los valores de D y N_c obtenidos en nuestras simulaciones ($N_c(T)$ en la ec.4.3 es obtenido mediante ajuste lineal a $\gamma(T)$ y ec. 4.1), calculamos f^+ utilizando la expresión 4.3 (tabla 4.1). Los resultados de los valores mencionados

Ice	N	N_c	ΔT	$\Delta\mu$	ρ_f	γ	ΔG_c	D	f^+	$\log(J)$
I_h	22712	588	36.75	0.137	0.954	24.1	89	$0,1 \cdot 10^{-10}$	$2,2 \cdot 10^{11}$	-1
I_h	76845	1964	26.1	0.103	0.966	27.1	213	$0,39 \cdot 10^{-10}$	$1,7 \cdot 10^{12}$	-54
I_h	76781	3160	22.5	0.093	0.970	28.5	302	$0,57 \cdot 10^{-10}$	$3,6 \cdot 10^{12}$	-93
I_h	182585	7348	18.0	0.076	0.975	31.8	611	$0,89 \cdot 10^{-10}$	$6,0 \cdot 10^{12}$	-227
I_{cf}	17709	680	28.5	0.115	0.975	21.1	80	$0,89 \cdot 10^{-10}$	$0,1 \cdot 10^{13}$	3
I_{cf}	63178	3420	18.5	0.078	0.986	24.7	262	$0,2 \cdot 10^{-9}$	$0,7 \cdot 10^{13}$	-75
I_{cf}	123417	8410	13.5	0.058	0.991	25.0	469	$0,29 \cdot 10^{-9}$	$1,9 \cdot 10^{13}$	-165

Cuadro 4.1: Tamaño del sistema N , tamaño del cluster crítico N_c , supercooling ΔT (en K), diferencia de potencial químico entre hielo y agua $\Delta\mu$ (en kcal/mol), densidad del fluido ρ_f (en g/cm^3), energía libre interfacial líquido-sólido γ (en mJ/m^2), altura de la barrera de energía libre ΔG_c (en unidades de $k_B T$), coeficiente de difusión D (en $m^2 s^{-1}$), attachment rate f^+ (en s^{-1}) y logaritmo decimal de la tasa de nucleación J (en $m^{-3} s^{-1}$) para el hielo I_h a 0.3 V/nm (parte superior) y hielo I_{cf} a 0.3 V/nm (parte inferior).

previamente para el hielo I_h sin campo fueron reportados en las referencias [15, 22]. Para terminar, calculamos la tasa de nucleación mediante la ec. 4.2 (tabla 4.1 y figura 4.4).

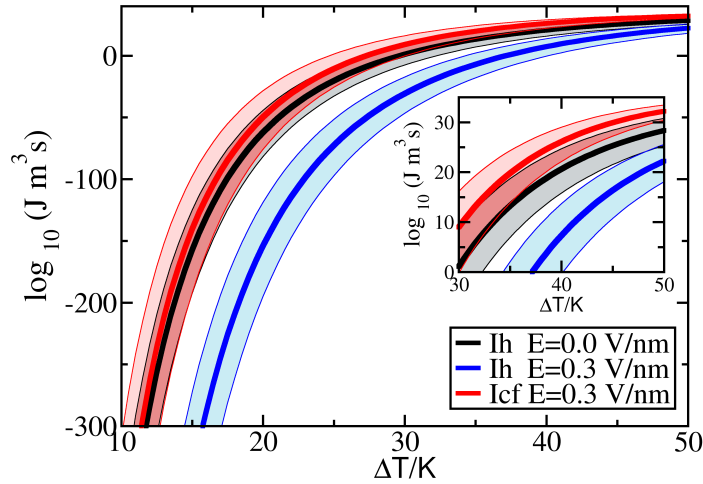


Figura 4.4: Tasa de nucleación J en función del supercooling $\Delta T = (T_m - T)$ para el hielo I_h sin campo aplicado (in black), con campo de 0.3 V/nm (en azul) y hielo I_{cf} aplicando el mismo campo eléctrico (en rojo).

Para el mismo supercooling, la tasa de nucleación de hielo I_h con un campo externo de 0.3 V/nm (en azul) es siempre menor que la obtenida

4. Tasas de nucleación y velocidad de crecimiento de cristal en la transición líquido-sólido bajo campos eléctricos

sin campo eléctrico (en negro). Por lo tanto, el campo eléctrico dificulta la nucleación de hielo I_h , dado que, en presencia de campo, se necesita un mayor supercooling para obtener la misma tasa de nucleación. Dado que los valores de $\Delta\mu$ y f^+ (o D) son similares a los calculados en ausencia de campo, la nucleación de hielo I_h se dificulta debido a un incremento en la energía interfacial líquido-sólido γ cuando se aplica un campo eléctrico.

El aumento de γ se puede entender comparando la orientación que el campo le impone a las moléculas de agua en el líquido con aquellas en el sólido. En el hielo I_h , la polarización total es cero y la orientación de las moléculas es esencialmente aleatoria. En ausencia de campo, las moléculas del líquido también se orientan aleatoriamente. Sin embargo, cuando se aplica un campo eléctrico fuerte, en escala de simulación, el cristal de hielo I_h permanece no polarizado, mientras que las moléculas de agua en el líquido alinean sus dipolos en la dirección del campo. Por lo que, la distribución orientacional de los dipolos de hielo I_h y líquido son diferentes. Con esto en mente, nuestra hipótesis es que la diferencia estructural entre el hielo I_h y el agua polarizada produce un aumento brusco en la energía interfacial (γ , ver figura 4.3-c) que limita la tasa de nucleación (J , ver figura 4.4).

Considerando los efectos del campo aplicado en el melting point, el cual decae con el aumento del valor del campo, y la tasa de nucleación, la cual, para un campo $E = 0,3$ V/nm y el mismo supercooling también decae varios órdenes de magnitud, nuestras simulaciones muestran que el crecimiento de hielo I_h es notablemente impedido por el campo.

4.4.2. Diagrama de fases del hielo I_{cf} -agua y nucleación de hielo I_{cf}

Sin embargo, el hielo I_h no es la única fase que podría nuclear en agua subenfriada a presión ambiente y con campos eléctricos. De hecho, hemos observado nucleación homogénea de una fase de hielo cúbica ferroeléctrica (I_{cf}) para campos eléctricos de $E=1.5$ V/nm utilizando el modelo TIP4P/ICE, con el vector de polarización del hielo I_{cf} totalmente alineado con la dirección del campo (a 260 K, la nucleación ocurre espontáneamente en 2.5 ns, ver la figura 4.5). Esta fase fue observada con el campo heterogéneamente aplicado en las referencias [65, 66, 67].

Hemos calculado la temperatura de fusión del hielo I_{cf} en función del campo aplicado (línea roja en la figura 4.2). En nuestras simulaciones de coexistencia directa, introducimos un bloque de hielo I_{cf} (ferroeléctrico y ordenado de protón) en un lado de la caja de simulación y agua líquida en el otro. Determinamos la temperatura de fusión como la mayor temperatura

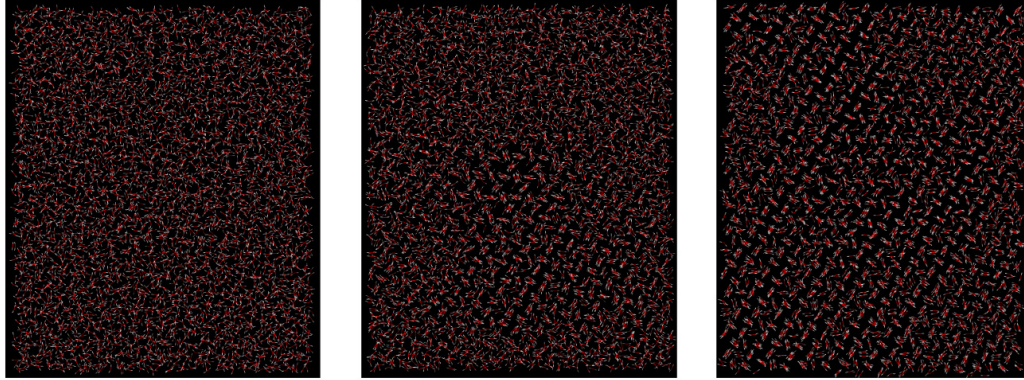


Figura 4.5: Imágenes de una simulación de dinámica molecular de agua TIP4P/ICE a 260 K bajo un campo eléctrico $E=1.5$ V/nm, mostrando la nucleación homogénea de hielo I_{cf} . Las imágenes corresponden a los tiempos $t = 0$ (izquierda), $t = 2,5$ ns (centro) y un tiempo posterior cuando la caja de simulación cristalizó completamente.

a la cual el sólido no se funde. Como se discute en el apéndice A, la línea de melting así obtenida corresponde al hielo I_c a $E = 0$, hielo I_{cf} para $E \geq 0,3$ V/nm y a hielo I_c parcialmente polarizado para $0 < E < 0,3$ V/nm. Por esta razón, etiquetamos la curva roja de melting en la figura 2 como I_c/I_{cf} .

La pendiente positiva de la línea de $T_m(E)$ para el hielo I_{cf} se ha calculado previamente en la referencia [65]. Aquí, comparamos por primera vez las líneas $T_m(E)$ para ambas fases, mostrando un comportamiento cualitativamente diferente. La diferencia entre las líneas de melting aumenta monótonicamente con el valor del campo, hasta una diferencia de casi 150 K a $E = 1,5$ V/nm.

Este resultado revela que el hielo I_{cf} es termodinámicamente más estable que el hielo I_h bajo fuertes campos eléctricos.

Habiendo establecido que el hielo I_{cf} es termodinámicamente más estable que el hielo I_h bajo un gran campo eléctrico constante, también es importante para investigar cómo y si un campo eléctrico aplicado afecta la nucleación del hielo I_{cf} en agua subenfriada. Para ese propósito, calculamos la tasa de nucleación del hielo I_{cf} bajo un campo aplicado de 0.3 V/nm, correspondiente al mismo valor del campo utilizado anteriormente en el estudio de la nucleación del hielo I_h y también al valor más pequeño del campo en el que la diferencia entre la T_m del hielo I_h y I_{cf} es claramente detectable, siendo la temperatura de fusión del hielo I_{cf} a 0.3 V/nm 275 ± 1 K (ver la figura 4.2).

Siguiendo la misma ruta que con el hielo I_h , primero calculamos la

4. Tasas de nucleación y velocidad de crecimiento de cristal en la transición líquido-sólido bajo campos eléctricos

diferencia de potencial químico entre el líquido subenfriado y el hielo I_{cf} . Los valores de $\Delta\mu$ para el hielo I_{cf} con el campo (en rojo, ver figura 4.3-a) son muy similares a los del hielo I_h sin campo (en negro) y con campo (en azul) hasta un subenfriamiento de aproximadamente 30 K. Por lo tanto, para un subenfriamiento dado, la driving force termodinámica para la nucleación del hielo I_h y el hielo I_{cf} no se ve afectada por la presencia del campo eléctrico. A mayor supercooling, el valor absoluto de $\Delta\mu$ para el hielo I_{cf} bajo campo es mayor que el del hielo I_h sin campo en más del 10 %, aumentando la driving force termodinámica para la nucleación de la primera con respecto a la segunda.

A continuación, determinamos el tamaño del clúster crítico N_c como una función de subenfriamiento del hielo I_{cf} bajo un campo $E = 0,3$ V/nm, que se muestra en la figura 4.3-b para compararlo con el hielo I_h . Dentro de la incertidumbre de los resultados de la simulación, los clusters de hielo I_{cf} a 0.3 V/nm (rojo) son críticos a casi el mismo subenfriamiento que los de hielo I_h sin campo (en negro). Si ahora calculamos la energía libre interfacial del hielo I_{cf} -agua como una función del subenfriamiento (figura 4.3-c y tabla 4.1), concluimos que, para cada subenfriamiento, γ_{I_h} ($E = 0.0$ V/nm) es bastante similar a $\gamma_{I_{cf}}$ ($E = 0.3$ V/nm), y ambos son menores que γ_{I_h} ($E = 0.3$ V/nm). Los valores de Seeding de $\gamma_{I_{cf}}$ (puntos $\Delta T > 0$ en la Fig. 4.3-c) son consistentes con los obtenidos por medio del método de Mold integration (puntos $\Delta T = 0$ en la Fig. 4.3-c). Esta es una prueba sólida de consistencia para nuestros cálculos de γ .

Para calcular el attachment rate y las tasas de nucleación del hielo I_{cf} bajo un campo eléctrico, mostrado en la tabla 4.1, hemos fijado el valor de $\lambda \approx 4$ y utilizamos las ecuaciones 4.3 y 4.2. Finalmente, calculamos la tasa de nucleación del hielo I_{cf} con campo mediante la ecuación 4.2, con los resultados mostrados en la tabla 4.1 y la Figura 4.4.

Hasta ahora se sabe que un campo eléctrico de 0.3 V/nm dificulta la nucleación del hielo a través del hielo I_h . Sin embargo, si uno considera I_{cf} en cambio, la curva de la tasa de nucleación no cambia dentro de la precisión de nuestros cálculos (ver curvas en negro, I_h ($E = 0$ V/nm), y rojo, I_{cf} ($E = 0.3$ V/nm), Fig. 4.4). Por lo tanto, para un subenfriamiento dado, el hielo I_{cf} con campo nuclea a la misma velocidad que I_h sin campo.

De hecho, tanto la driving force de la nucleación, $|\Delta\mu|(\Delta T)$, como la fuerza de desaceleración, $\gamma(\Delta T)$, no cambian mucho de I_h ($E = 0$ V/nm) a I_{cf} ($E = 0.3$ V/nm) (ver las curvas negras y rojas en la Fig. 4.3-a y -c). Por el contrario, cuando el hielo I_h se considera como la fase de nucleación con campo, γ aumenta significativamente (ver sección anterior). En ese caso, argumentamos que el aumento de γ podría deberse a una desalineación de orientación inducida en el campo entre las moléculas de agua que pertenecen

al fluido (polarizado) y las que pertenecen a la fase I_h del hielo (no polarizada). Sin embargo, tal desalineación no está presente cuando se considera hielo I_{cf} (polarizado) en lugar de hielo I_h .

En resumen, nuestros cálculos muestran que el hielo I_h sin un campo nuclea tan rápido como el hielo I_{cf} bajo un campo de 0.3 V/nm para un subenfriamiento dado. Entonces, el campo aparentemente tendría un efecto insignificante en la velocidad con que los cristales de hielo nuclean. Sin embargo, debido a que la temperatura de fusión es mayor con el campo, si consideramos la temperatura absoluta en lugar del subenfriamiento, se alcanza una velocidad de nucleación dada a temperaturas mayores. Esto nos lleva a la conclusión de que el campo eléctrico favorece la nucleación del hielo, en forma de hielo I_{cf} .

Se ha demostrado en el trabajo anterior [55] que no es posible observar la nucleación homogénea del hielo I_h en ausencia de un campo en simulaciones de fuerza bruta. La nucleación espontánea homogénea de hielo I_{cf} observada en nuestras simulaciones de agua bajo campos eléctricos de $E = 1.5$ V/nm sugiere que, en campos mayores de 0.3 V/nm, la tasa de nucleación J de hielo I_{cf} debe ser significativamente más alta que la del hielo I_h sin campo para el mismo supercooling.

En el recuadro de la figura 4.4, se puede ver que, a alto supercooling, la J de hielo I_{cf} a 0.3 V/nm es mayor que la del hielo I_h sin campo y se acerca al umbral que permitiría observar nucleación espontánea de hielo I_{cf} en simulaciones de dinámica molecular [55]. Nuestras simulaciones muestran que este umbral se supera claramente con un campo de 1.5 V/nm a 260 K. En esas condiciones, el subenfriamiento con respecto a la temperatura de fusión del hielo I_{cf} ($T_m = 325$ K) es de 65 K y el coeficiente de difusión es todavía lo suficientemente grande como para permitir la nucleación de clusters de hielo I_{cf} . Esto justifica nuestra observación de la nucleación homogénea espontánea de hielo I_{cf} en agua líquida a 260 K bajo un campo de 1.5 V/nm. Para estimar la tasa de nucleación a 1.5 V/nm de manera más precisa, se debería estudiar la dependencia de la energía interfacial hielo I_{cf} -agua γ y la diferencia de potencial químico $\Delta\mu$ entre el hielo I_{cf} y el agua con el supercooling.

Somos conscientes de la existencia de una versión polarizada de hielo I_h , I_{hf} (de hecho, esto se denota como hielo XI [44]). No consideramos dicha estructura en nuestro estudio porque debe ser menos estable que el hielo I_{cf} . La mayor estabilidad de una fase ferroeléctrica I_c con respecto a una fase ferroeléctrica de I_h se debe al hecho de que para hielo I_{cf} es posible obtener un valor de $\langle M \rangle / (N \mu_{eff}) = 1$ (es decir, saturación completa) mientras que para I_{hf} el valor máximo es $\langle M \rangle / (N \mu_{eff}) = 0,58$ debido a las restricciones geométricas de la red [2].

4.4.3. Efecto del campo eléctrico en la tasa de crecimiento de hielo

Para predecir la capacidad de formación de hielo, es necesario conocer la velocidad de crecimiento de los cristales y la de nucleación.

Con ese propósito comparamos en esta sección la velocidad de crecimiento de hielo I_h sin campo con la de hielo I_h y hielo I_{cf} bajo campo de 0.3 V/nm. Realizamos simulaciones de coexistencia directa de agua-hielo (exponiendo el plano prismático secundario) a diferentes supercoolings y medimos la tasa de crecimiento evaluando la velocidad de la caída de la energía potencial en la región en la que se descompone linealmente durante el proceso de cristalización (ver detalles en el apéndice A).

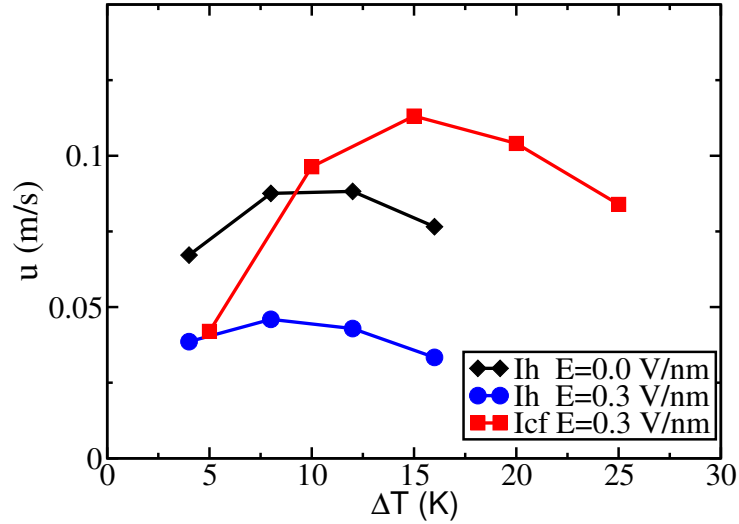


Figura 4.6: Tasa de crecimiento a 1 bar en función del supercooling de hielo I_h a 0 V/nm (símbolos negros) y 0.3 V/nm (símbolos azules) y hielo I_{cf} a 0.3 V/nm (símbolos rojos). Los melting points de cada fase son: 270 K (I_h , $E=0$ V/nm), 265.5 K (I_h , $E=0.3$ V/nm) and 275 K (I_{cf} , $E=0.3$ V/nm).

Como se muestra en la figura 4.6, la tasa de crecimiento “ u ” del hielo I_h sin campo aplicado es una función no monotónica de subenfriamiento y muestra un máximo en ΔT entre 8 K y 12 K, de acuerdo con los resultados publicados previamente por Espinosa y colaboradores [15] para TIP4P/ICE y por Rozmanov y Kusalik [53] para TIP4P/2005. Debe tenerse en cuenta que en este trabajo utilizamos un método mucho más simple para determinar las tasas de crecimiento que el utilizado por Rozmanov y Kusalik [53]. Cuando se aplica un campo eléctrico, el crecimiento del hielo I_h se ralentiza por un factor de dos, y el supercooling que corresponde al máximo en la tasa

de crecimiento no se ve afectado por la presencia del campo. Nuestra hipótesis es que el crecimiento de hielo I_h se ve obstaculizado porque el sólido I_h no está polarizado y la alineación de las moléculas líquidas debido al campo disminuye la velocidad a la que pueden incorporarse en el cristal en crecimiento. Los resultados de la simulación para el modelo de agua TIP4P/2005 se presentan en la información de apoyo de acuerdo con los resultados para TIP4P/ICE. Cuando se aplica un campo eléctrico, el hielo I_{cf} crece más rápido que el hielo I_h . La tasa de crecimiento “u” es también una función no monotónica del supercooling, con un máximo de alrededor de $\Delta T = 15$ K. Los efectos del campo eléctrico sobre las tasas de crecimiento y de nucleación son cualitativamente similares. El campo dificulta el crecimiento de hielo I_h mientras que favorece el de hielo I_{cf} .

Nuestra hipótesis es que el campo eléctrico favorece la incorporación de moléculas en la fase I_{cf} de hielo porque alinea las moléculas líquidas en la dirección que adoptan preferentemente en el sólido, que está polarizada en la dirección del campo. Dentro de la precisión de nuestras simulaciones, la tasa de crecimiento del hielo I_h sin campo y la del hielo I_{cf} con campo eléctrico de 0.3 V/nm son aproximadamente de la misma magnitud, pero la tasa máxima de crecimiento del hielo I_{cf} se produce a mayor supercooling que para el hielo I_{cf} . En términos de la temperatura absoluta, un campo eléctrico fuerte favorece el crecimiento de hielo en forma de I_{cf} . En cualquier caso, el efecto cuantitativo del campo eléctrico sobre la tasa de crecimiento se limita a un factor de 2, que es insignificante en comparación con el efecto sobre la tasa de nucleación, de muchos órdenes de magnitud.

4.5. Discusión y Conclusiones

En este trabajo hemos explorado numéricamente el efecto de un campo eléctrico en la nucleación homogénea de hielo, con el fin de evaluar la posibilidad de obstaculizar la nucleación de hielo para favorecer la crioconservación (evitando la formación de cristales de hielo tanto intracelulares como extracelulares [24]). Aunque se ha demostrado que el mecanismo de congelación más importante para la crioconservación es la nucleación de hielo heterogénea [45, 62], para comprender completamente la nucleación de hielo heterogénea, primero se debe desentrañar el mecanismo detrás de la nucleación de hielo homogénea. La nucleación del hielo I_h , el polimorfo más estable (en ausencia de un campo eléctrico) a presión ambiente, se ve obstaculizada cuando se aplica un campo eléctrico debido al aumento de la energía libre interfacial hielo-líquido. Sin embargo, es importante tener en cuenta que cuando se aplican campos eléctricos lo suficientemente grandes, el polimorfo más estable es

4. Tasas de nucleación y velocidad de crecimiento de cristal en la transición líquido-sólido bajo campos eléctricos

una versión polarizada del hielo cúbico, I_{cf} (en lugar de hielo I_h). Cuando se estudia la nucleación del hielo I_{cf} en un campo eléctrico dado, observamos que su velocidad de nucleación es comparable a la del hielo I_h en el mismo supercooling cuando no se aplica ningún campo. Sin embargo, dado que la temperatura de fusión del hielo I_{cf} es más alta que la del hielo I_h , el campo favorece claramente la nucleación del hielo, en forma de hielo I_{cf} .

Aunque nuestros resultados demuestran que los campos eléctricos razonables (más pequeños que la ruptura dieléctrica del agua) no son relevantes en el contexto de la nucleación de hielo homogénea a 1 bar, el campo eléctrico aún podría ayudar a la crioconservación. La activación de un campo externo en el agua sobreenfriada podría dar lugar a un gran aumento instantáneo del supercooling con respecto al punto de fusión del hielo I_{cf} , lo que induce la nucleación homogénea de una gran cantidad de pequeños núcleos de hielo I_{cf} . En presencia del campo eléctrico, los cristales de hielo crecen más rápido que el hielo I_h , dando como resultado un sólido de muchos pequeños cristales de hielo, que recientemente se demostró que no son perjudiciales para la supervivencia de la célula [34]. Aún es necesario más trabajo para comprender el efecto de un campo eléctrico en la nucleación de hielo heterogénea del agua. En la referencia [65], la congelación espontánea de hielo I_{cf} se observó a 40 K de supercooling para el modelo de agua six sites bajo fuertes campos eléctricos, y se argumentó que el tamaño del núcleo crítico se determinó sólo por el grado de supercooling y no por la magnitud del campo. Nuestras simulaciones respaldan esa conclusión: el tamaño crítico del cluster, la energía libre interfacial hielo-agua y la velocidad de nucleación del hielo I_h (cuando no se aplica ningún campo) y los del hielo I_{cf} bajo un campo de 0.3 V/nm no se distinguen cuando se representan en función del supercooling. Los valores más grandes del campo deben estudiarse para verificar si esta similitud en el comportamiento del hielo I_h sin campo y hielo I_{cf} con el campo como función del supercooling aún se mantiene.

Nuestras simulaciones están de acuerdo con los resultados recientes sobre los efectos de sal y presión sobre la nucleación homogénea del hielo [19]. La presión, la sal y el campo eléctrico afectan a la nucleación del hielo al cambiar la energía libre interfacial hielo-líquido. Cabe señalar que el valor experimental de la constante dieléctrica del hielo I_h es mayor que el del agua líquida (ocurre lo contrario en el modelo TIP4P/ICE). Por lo tanto, un campo eléctrico grande, como los utilizados en el presente estudio, estabilizaría la fase de hielo I_h con respecto al agua y aumentaría su punto de fusión. Sin embargo, el hielo I_{cf} todavía sería más estable porque tiene una polarización permanente muy alta. Todos los resultados presentados en este trabajo se refieren a campos eléctricos de corriente continua. Para desentrañar si la naturaleza del campo eléctrico (ya sea constante o alterno) podría afectar

los resultados, en el apéndice A se comparan algunos casos con ambos tipos de campos. Nuestros resultados preliminares muestran que, en el límite de una frecuencia muy alta, la temperatura de fusión del hielo I_h es la misma que si no se aplicara un campo externo, mientras que a una frecuencia muy baja T_m es similar al caso de un campo eléctrico constante. Al cambiar la frecuencia, es posible cambiar la temperatura de fusión continuamente entre ambos límites. Si bien las magnitudes de campo estudiadas en este trabajo son mayores que la ruptura dieléctrica experimental del agua líquida, nuestros hallazgos podrían allanar el camino para estudios adicionales sobre la nucleación de hielo heterogénea que podrían ser relevantes como rutas de congelación alternativas en la industria alimentaria o en la crioconservación de células y órganos .

4. Tasas de nucleación y velocidad de crecimiento de cristal en la transición líquido-sólido bajo campos eléctricos

Bibliografía

- [1] JLF Abascal, E Sanz, R García Fernández, and C Vega. A potential model for the study of ices and amorphous water: Tip4p/ice. *The Journal of chemical physics*, 122(23):234511, 2005.
- [2] J. L. Aragones, L. G. MacDowell, J. I. Siepmann, and C. Vega. Phase diagram of water under an applied electric field. *Phys. Rev. Lett.*, 107(15):155702, oct 2011.
- [3] J. L. Aragones, L. G. MacDowell, and C. Vega. Dielectric constant of ices and water: A lesson about water interactions. *J. Phys. Chem. A*, 115(23):5745–5758, jun 2011.
- [4] S. Auer and D. Frenkel. Numerical prediction of absolute crystallization rates in hard-sphere colloids. *The Journal of Chemical Physics*, 120(6):3015–3029, feb 2004.
- [5] R. Becker and W. Döring. Kinetische behandlung der keimbildung in übersättigten dämpfen. *Annalen der Physik*, 416(8):719–752, 1935.
- [6] Ronald Benjamin and Jürgen Horbach. Crystal growth kinetics in lennard-jones and weeks-chandler-andersen systems along the solid-liquid coexistence line. *The Journal of Chemical Physics*, 143(1):014702, jul 2015.
- [7] John D Bernal and Ralph H Fowler. A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. *The Journal of Chemical Physics*, 1(8):515–548, 1933.
- [8] Eun-Mi Choi, Young-Hwan Yoon, Sangyoub Lee, and Heon Kang. Freezing transition of interfacial water at room temperature under electric fields. *Phys. Rev. Lett.*, 95(8):085701, aug 2005.
- [9] M. M. Conde, M. A. Gonzalez, J. L. F. Abascal, and C. Vega. Determining the phase diagram of water from direct coexistence simulations:

BIBLIOGRAFÍA

- The phase diagram of the TIP4p/2005 model revisited. *The Journal of Chemical Physics*, 139(15):154505, oct 2013.
- [10] S. O. Diallo, E. Mamontov, W. Nobuo, S. Inagaki, and Y. Fukushima. Enhanced translational diffusion of confined water under electric field. *Phys. Rev. E*, 86(2), aug 2012.
- [11] D. Ehre, E. Lavert, M. Lahav, and I. Lubomirsky. Water freezes differently on positively and negatively charged surfaces of pyroelectric materials. *Science*, 327(5966):672–675, feb 2010.
- [12] N. J. English. Molecular dynamics simulations of microwave effects on water using different long-range electrostatics methodologies. *Molecular Physics*, 104(2):243–253, jan 2006.
- [13] Niall J. English and J. M. D. MacElroy. Hydrogen bonding and molecular mobility in liquid water in external electromagnetic fields. *The Journal of Chemical Physics*, 119(22):11806, 2003.
- [14] Niall J. English and Conor J. Waldron. Perspectives on external electric fields in molecular simulation: progress, prospects and challenges. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(19):12407–12440, 2015.
- [15] J. R. Espinosa, C. Navarro, E. Sanz, C. Valeriani, and C. Vega. On the time required to freeze water. *The Journal of Chemical Physics*, 145(21):211922, dec 2016.
- [16] J. R. Espinosa, E. Sanz, C. Valeriani, and C. Vega. Homogeneous ice nucleation evaluated for several water models. *The Journal of Chemical Physics*, 141(18):18C529, nov 2014.
- [17] J. R. Espinosa, C. Vega, and E. Sanz. The mold integration method for the calculation of the crystal-fluid interfacial free energy from simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 141(13):134709, oct 2014.
- [18] Jorge R. Espinosa, Eduardo Sanz, Chantal Valeriani, and Carlos Vega. On fluid-solid direct coexistence simulations: The pseudo-hard sphere model. *The Journal of Chemical Physics*, 139(14):144502, 2013.
- [19] Jorge R. Espinosa, Guiomar D. Soria, Jorge Ramirez, Chantal Valeriani, Carlos Vega, and Eduardo Sanz. Role of salt, pressure, and water activity on homogeneous ice nucleation. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8(18):4486–4491, sep 2017.

-
- [20] Jorge R. Espinosa, Carlos Vega, and Eduardo Sanz. Ice–water interfacial free energy for the TIP4p, TIP4p/2005, TIP4p/ice, and mW models as obtained from the mold integration technique. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(15):8068–8075, apr 2016.
- [21] Jorge R. Espinosa, Carlos Vega, Chantal Valeriani, and Eduardo Sanz. The crystal-fluid interfacial free energy and nucleation rate of NaCl from different simulation methods. *The Journal of Chemical Physics*, 142(19):194709, may 2015.
- [22] Jorge R. Espinosa, Carlos Vega, Chantal Valeriani, and Eduardo Sanz. Seeding approach to crystal nucleation. *The Journal of Chemical Physics*, 144(3):034501, jan 2016.
- [23] Ulrich Essmann, Lalith Perera, Max L Berkowitz, Tom Darden, Hsing Lee, and Lee G Pedersen. A smooth particle mesh ewald method. *The Journal of chemical physics*, 103(19):8577–8593, 1995.
- [24] G.M. Fahy, D.R. MacFarlane, C.A. Angell, and H.T. Meryman. Vitrification as an approach to cryopreservation. *Cryobiology*, 21(4):407–426, aug 1984.
- [25] Ramón García Fernández, José L. F. Abascal, and Carlos Vega. The melting point of ice ih for common water models calculated from direct coexistence of the solid-liquid interface. *The Journal of Chemical Physics*, 124(14):144506, apr 2006.
- [26] John L Finney. The water molecule and its interactions: the interaction between theory, modelling, and experiment. *Journal of Molecular Liquids*, 90(1-3):303–312, 2001.
- [27] Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, Inc., Orlando, FL, USA, 2nd edition, 2001.
- [28] W. H. Haynes and D. R. Lide. *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 2011.
- [29] Berk Hess, Carsten Kutzner, David Van Der Spoel, and Erik Lindahl. Gromacs 4: algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation. *Journal of chemical theory and computation*, 4(3):435–447, 2008.
- [30] R.W. Hockney and J.W. Eastwood. *Computer simulation using particles*. McGraw-Hill, New York, 1981.

BIBLIOGRAFÍA

- [31] William G Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical review A*, 31(3):1695, 1985.
- [32] Hui Hu, Hua Hou, and Baoshan Wang. Molecular dynamics simulations of ice growth from supercooled water when both electric and magnetic fields are applied. *J. Phys. Chem. C*, 116(37):19773–19780, sep 2012.
- [33] Xiaohu Hu, Nadia Elghobashi-Meinhardt, Daniel Gembris, and Jeremy C. Smith. Response of water to electric fields at temperatures below the glass transition: A molecular dynamics analysis. *The Journal of Chemical Physics*, 135(13):134507, 2011.
- [34] Jan Huebinger, Hong-Mei Han, Oliver Hofnagel, Ingrid R. Vetter, Philippe I.H. Bastiaens, and Markus Grabenbauer. Direct measurement of water states in cryopreserved cells reveals tolerance toward ice crystallization. *Biophysical Journal*, 110(4):840–849, feb 2016.
- [35] Dong Hyun Jung, Jung Hwan Yang, and Mu Shik Jhon. The effect of an external electric field on the structure of liquid water using molecular dynamics simulations. *Chemical Physics*, 244(2-3):331–337, jun 1999.
- [36] Jens O.M. Karlsson and Mehmet Toner. Long-term storage of tissues by cryopreservation: critical issues. *Biomaterials*, 17(3):243–256, jan 1996.
- [37] K. Kelton and A.L. Greer. *Nucleation in Condensed Matter: Applications in Materials and Biology*. Pergamon Materials Series. Elsevier Science, 2010.
- [38] Kenneth F Kelton. Crystal nucleation in liquids and glasses. In *Solid state physics*, volume 45, pages 75–177. Elsevier, 1991.
- [39] M. Kiselev and K. Heinzinger. Molecular dynamics simulation of a chloride ion in water under the influence of an external electric field. *The Journal of Chemical Physics*, 105(2):650, 1996.
- [40] AJC Ladd and LV Woodcock. Triple-point coexistence properties of the lennard-jones system. *Chemical Physics Letters*, 51(1):155–159, 1977.
- [41] AJC Ladd and LV Woodcock. Interfacial and co-existence properties of the lennard-jones system at the triple point. *Molecular Physics*, 36(2):611–619, 1978.
- [42] J.L. Laforte, M.A. Allaire, and J. Laflamme. State-of-the-art on power line de-icing. *Atmospheric Research*, 46(1-2):143–158, apr 1998.

-
- [43] Wolfgang Lechner and Christoph Dellago. Accurate determination of crystal structures based on averaged local bond order parameters. *The Journal of Chemical Physics*, 129(11):114707, sep 2008.
- [44] Takasuke Matsuo, Yoshimitsu Tajima, and Hiroshi Suga. Calorimetric study of a phase transition in d2o ice ih doped with kod: Ice xi. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 47(2):165 – 173, 1986.
- [45] G.J. Morris and E. Acton. Controlled ice nucleation in cryopreservation-a review. *Cryobiology*, 66:85, 2013.
- [46] Hiroki Nada and Jan PJM van der Eerden. An intermolecular potential model for the simulation of ice and water near the melting point: A six-site model of h 2 o. *The Journal of chemical physics*, 118(16):7401–7413, 2003.
- [47] Shuichi Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of chemical physics*, 81(1):511–519, 1984.
- [48] Marta Orlowska, Michel Havet, and Alain Le-Bail. Controlled ice nucleation under high voltage DC electrostatic field conditions. *Food Research International*, 42(7):879–884, aug 2009.
- [49] Michele Parrinello and Aneesur Rahman. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *Journal of Applied physics*, 52(12):7182–7190, 1981.
- [50] V Petrenko and RW Whitworth. Physics of ice. oxford univ, 2002.
- [51] Steven W Rick and ADJ Haymet. Dielectric constant and proton order and disorder in ice ih: Monte carlo computer simulations. *The Journal of chemical physics*, 118(20):9291–9296, 2003.
- [52] Dmitri Rozmanov and Peter G Kusalik. Temperature dependence of crystal growth of hexagonal ice (i h). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(34):15501–15511, 2011.
- [53] Dmitri Rozmanov and Peter G. Kusalik. Anisotropy in the crystal growth of hexagonal ice, ih. *The Journal of Chemical Physics*, 137(9):094702, 2012.
- [54] A. Sakai, S. Kobayashi, and I. Oiyama. Cryopreservation of nucellar cells of navel orange (citrus sinensis osb. var. brasiliensis tanaka) by vitrification. *Plant Cell Reports*, 9(1), jun 1990.

BIBLIOGRAFÍA

- [55] E. Sanz, C. Vega, J. R. Espinosa, R. Caballero-Bernal, J. L. F. Abascal, and C. Valeriani. Homogeneous ice nucleation at moderate supercooling from molecular simulation. *Journal of the American Chemical Society*, 135(40):15008–15017, oct 2013.
- [56] Igor M Svishchev and Peter G Kusalik. Crystallization of liquid water in a molecular dynamics simulation. *Physical review letters*, 73(7):975, 1994.
- [57] Igor M. Svishchev and Peter G. Kusalik. Electrofreezing of liquid water: a microscopic perspective. *J. Am. Chem. Soc.*, 118(3):649–654, jan 1996.
- [58] Igor M. Svishchev and Peter G. Kusalik. Quartzlike polymorph of ice. *Phys. Rev. B*, 53(14):R8815–R8817, apr 1996.
- [59] Martin Volmer and A Weber. Keimbildung in übersättigten gebilden. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 119(1):277–301, 1926.
- [60] S. Wei, C. Zhong, and H. Su-Yi. Molecular dynamics simulation of liquid water under the influence of an external electric field. *Molecular Simulation*, 31(8):555–559, jul 2005.
- [61] Sun Wei, Xu Xiaobin, Zhang Hong, and Xu Chuanxiang. Effects of dipole polarization of water molecules on ice formation under an electrostatic field. *Cryobiology*, 56(1):93–99, feb 2008.
- [62] P.W. Wilson, A.F. Heneghan, and A.D. Haymet. Ice nucleation in nature: supercooling point (scp) measurements and the role of heterogeneous nucleation. *Cryobiology*, 46:88, 2003.
- [63] Brian Wowk. Electric and magnetic fields in cryopreservation. *Cryobiology*, 64(3):301–303, jun 2012.
- [64] Yuntao Xu, Nikolay G. Petrik, R. Scott Smith, Bruce D. Kay, and Greg A. Kimmel. Growth rate of crystalline ice and the diffusivity of supercooled water from 126 to 262 k. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(52):14921–14925, dec 2016.
- [65] J. Y. Yan, S. D. Overduin, and G. N. Patey. Understanding electrofreezing in water simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 141(7):074501, aug 2014.

- [66] J. Y. Yan and G. N. Patey. Heterogeneous ice nucleation induced by electric fields. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(20):2555–2559, oct 2011.
- [67] J. Y. Yan and G. N. Patey. Molecular dynamics simulations of ice nucleation by electric fields. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(26):7057–7064, jul 2012.
- [68] Alberto Zaragoza, Maria M. Conde, Jorge R. Espinosa, Chantal Valeriani, Carlos Vega, and Eduardo Sanz. Competition between ices ih and ic in homogeneous water freezing. *The Journal of Chemical Physics*, 143(13):134504, oct 2015.

BIBLIOGRAFÍA

Estudio de dinámica molecular de agua TIP4P/2005 nanoconfinada: cómo el confinamiento y la temperatura afectan a la difusión y a la viscosidad

5.1. Resumen

En las últimas décadas se ha dedicado un gran esfuerzo al estudio del agua confinada en geometrías hidrofóbicas a nanoescala (tubos o poros), debido a las múltiples aplicaciones tecnológicas de tales sistemas, que van desde la administración de medicamentos hasta los dispositivos de desalinización del agua. Según nuestro conocimiento, ni el enfoque numérico / teórico ni el experimental han alcanzado hasta ahora una comprensión consensual de las propiedades estructurales y de transporte del agua en estas condiciones. En este trabajo, presentamos simulaciones de dinámica molecular de agua TIP4P/2005 en diferentes nanoestructuras hidrofóbicas (entre placas paralelas o nanotubos, con distintos niveles de hidrofobicidad) dentro de un amplio rango de temperatura. Por un lado, el agua está más estructurada cerca de las paredes hidrofóbicas, independientemente de las geometrías limitantes. Por otro lado, mostramos que el efecto combinado del confinamiento y la curvatura provoca un aumento del coeficiente de difusión del agua en los nanotubos hidrofóbicos. Finalmente, proponemos una relación de Stokes-Einstein enfocada a obtener la viscosidad de la difusividad, cuyo resultado difiere mucho de la expresión de Green-Kubo que se ha utilizado en trabajos anteriores para el cálculo de la viscosidad en sistemas de bulk. Discutimos las deficiencias de ambos enfoques, lo que podría explicar esta discrepancia.

5.2. Introducción

El agua es esencial para la vida. Aunque está formada por moléculas triatómicas simples, tiene un comportamiento inusual en comparación con sustancias monocomponentes similares.[17] Exhibe muchas anomalías y se ha dedicado mucho trabajo para comprender y describir su comportamiento. Además, en confinamiento, el agua exhibe un diagrama de fases diferente al del agua bulk, donde las anomalías pueden ocurrir a diferentes condiciones termodinámicas [62]. Cuando el confinamiento alcanza la nanoescala, el agua experimenta propiedades físicas novedosas, diferentes del agua bulk y esto, hoy en día es objeto de estudio [2, 15, 49, 50, 76]. La investigación de agua “nano-confinada” se ha convertido en un gran interés debido a sus múltiples aplicaciones de nano tecnología, como por ejemplo los canales celulares [38, 75, 83], entrega de fármacos [58, 64, 80, 89], sistemas para desalinizar agua [13, 18, 19, 21, 28, 31, 43, 84] entre otros [7, 12, 28, 30, 32, 33, 86, 87, 88].

Debido a la pequeña escala, el estudio del agua en nanoconfinamiento es experimentalmente muy complicado, como lo demuestran los pocos trabajos experimentales sobre el tema. [51, 61, 62]. Además, los resultados experimentales son controvertidos [39]. Esta es la razón principal por la que ha habido un mayor interés en usar enfoques teóricos o simulaciones moleculares para comprender, por ejemplo, el efecto de variar los parámetros geométricos que definen el nano confinamiento y/o las condiciones termodinámicas [12, 16, 42, 52, 57, 65, 68, 69, 74].

Por lo tanto, la dinámica molecular (MD) es una herramienta muy importante para estudiar el agua confinada. Pero además se requiere un buen force-field para modelar las interacciones agua-agua y agua-pared. Para los estudios de simulación de agua pura, se han propuesto muchos force-field para reproducir el complejo diagrama de fase del agua y sus anomalías;[71] entre los que se puede enumerar: SPC,[10] TIP3P,[46] TIP4P,[46] AMOEBA,[70] y TIP4P/2005,[1] este último es uno de los más robustos y precisos. Para agua confinada (entre paredes, poros o nanotubos) que utilizan modelos atómicos rígidos, la mayoría de los trabajos de simulación se han realizado utilizando modelos TIP3P o SPC/E y solo unos pocos han usado el modelo TIP4P/2005. [4, 6, 9, 16, 29, 34, 36, 48, 53, 60, 63, 67, 79, 90]

Liu y Patey[60] realizaron un estudio de simulación de MD para el transporte de agua en nanotubos de carbono (CNT) para conocer las tasas de flujo (flow rates) con diferentes modelos de agua con un flujo de agua impulsado por presión (condiciones de no equilibrio) a través de nanotubos (8,8) y (9,9) donde utilizan tres modelos de agua diferentes (TIP3P, SPC/E y TIP4P/2005). En un segundo artículo, los mismos autores consideraron

tubos más pequeños y estudiaron la viscosidad de agua en la entrada del nanotubo[59].

Entre los trabajos de simulación recientes en agua TIP4P/2005 confinada en condiciones de equilibrio, se puede mencionar el trabajo de Köhler et al. [48] y Martí et al.[63] Ambos grupos consideraron este modelo ya sea confinado dentro de CNT o con paredes hidrofóbicas o hidrófilas. Estudiaron diferentes diámetros y se analizó su efecto sobre las propiedades estructurales o de transporte para algunas condiciones termodinámicas seleccionadas. Debido a que Köhler et al. estudiaron CNTs de quiralidades (10,10), (16,16), y (30,30), mientras que, Martí et al. CNT (5,5), (9,9) y (12,12) y los últimos autores utilizaron diferentes modelos de interacción agua-carbono, no es posible extraer una conclusión general de sus investigaciones. Por ejemplo, Köhler et al. encontraron una gran influencia de la densidad, del tamaño del confinamiento y de la interacción de la pared en la viscosidad. Martí et al.[63], además de los nanotubos, consideraron dos láminas de grafeno separadas por una distancia de 0.6 nm a 1.7 nm en agua TIP4P/2005 a $T = 275$ K y $p = 400$ bar. Encontraron que la difusión del agua depende de la distancia de las placas de una manera no monotónica. Afirman que este comportamiento se debe a la estructuración del agua y la cristalización, mientras que la distancia entre las placas disminuye. Como se puede observar, incluso para este popular modelo de agua en confinamiento, la información disponible es limitada y lo mismo ocurre con los datos experimentales. Por lo tanto, en este trabajo intentamos llenar este vacío y hemos elegido el modelo de agua TIP4P/2005 confinada entre paredes paralelas de carbono hidrofóbicas rígidas, separadas por una distancia de 1.6 nm y 5.6 nm, y dentro de los CNT (20,20), (35,35) y (52,52). Este estudio se lleva a cabo utilizando simulaciones de MD, destacando el efecto (si lo hay) de la hidrofobicidad de la superficie y de la temperatura del sistema. Nuestro estudio pretende ser un punto de referencia para trabajos futuros, explicando cuantitativamente la estructura del agua en confinamiento, su dinámica y el número de enlaces de hidrógeno por molécula que se forman dentro de estas configuraciones. Además, en este trabajo se presentan algunas medidas experimentales de RMN para predecir el coeficiente de difusión del agua en CNT y comparar con los datos experimentales disponibles (apéndice B). El capítulo está organizado de la siguiente manera: En la Sección 1, se analizan el modelo de agua TIP4P / 2005 y las interacciones hidrofóbicas agua-carbono. En la Sección 2, presentamos los detalles de simulación, así como los de las nanoestructuras que se deben considerar e implementar en las simulaciones. En la Sección 3, se describen los resultados de simulación para las propiedades estructurales (perfiles de densidad y distribuciones de enlaces de hidrógeno) y las propiedades de transporte (coeficiente de difusión y viscosidad) para diferentes geometrías y tempera-

5. Estudio de dinámica molecular de agua TIP4P/2005 nanoconfinada: cómo el confinamiento y la temperatura afectan a la difusión y a la viscosidad

turas. Finalmente, las principales conclusiones de este trabajo se presentan en la sección 4. Este trabajo se complementa con tres apéndices. El apéndice B describe un análisis de gota-superficie para mostrar cómo seleccionamos la interacción agua-pared, posteriormente se deriva una relación de Stokes-Einstein desarrollada para un líquido confinado entre paredes paralelas. Al final del mismo apéndice se presenta nuestro intento experimental de medir el coeficiente de difusión del agua confinada en CNT a través de RMN.

5.3. Sistemas y metodología

A lo largo de este trabajo, hemos llevado a cabo simulaciones NVT utilizando el paquete de Dinámica Molecular GROMACS 2016.4, [41] para el agua confinada bajo dos geometrías: entre dos paredes paralelas de graphene (W) y dentro de los nanotubos de carbono (CNT). Realizamos este estudio para varias temperaturas en el rango de 243 K a 298 K. Establecemos el paso de tiempo en 1 fs y simulamos cada temperatura durante al menos 40 ns, y para las temperaturas más bajas (243-253 K) hasta 60 ns. Para mantener la temperatura constante, usamos un termostato v-rescale [14] con un tiempo de relajación establecido en 1 ps. Comprobamos que se obtuvieron los mismos resultados mediante los termostatos de Berendsen o Nosé-Hoover. Somos conscientes del hecho de que la termostatización de fluidos confinados es un tema muy delicado [8, 11, 55, 77], dado que no hay una manera perfecta de termostatizar un líquido confinado. Sin embargo, lo que hemos utilizado en nuestro trabajo no es un enfoque poco común. Hemos comprobado diferentes tiempos de “damping” (1 ps es un tiempo de relajación largo) y diferentes termostatos para asegurarnos de que el termostato elegido no afecte a nuestros resultados. Utilizamos el método de block average para estimar las barras de error [40].

5.3.1. Seleccionando la hidrofobicidad del potencial de interacción

Las moléculas de agua han sido simuladas utilizando el modelo TIP4P/2005 [1]. Truncamos el potencial de Lennard-Jones (LJ) en 9.5 Å, añadiendo correcciones estándar de largo alcance a la energía LJ, y considerando las sumas de Ewald (con la técnica PME) [27] para el cálculo de las fuerzas electrostáticas de largo alcance, aplicando un corte de espacio real a 9.5 Å. La interacción carbono-oxígeno (CO) se describe a través de $\sigma_{CO} = \sqrt{\sigma_{CC}\sigma_{OO}}$, donde σ_{CC} se toma del force-field OPLS-AA [47]. El valor de ϵ_{CO} establece la hidrofobicidad de la pared. En este trabajo, consideramos dos niveles de hidrofobicidad:

Interacción	$\sigma(\text{nm})$	$\varepsilon \text{ (kJ/mol)}$
<i>Parámetros Lennard-Jones</i>		
O-O	0.3159	0.7749
C-C	0.3550	0.2929
C-O(h)	0.3349	0.2703
C-O(sh)	0.3349	0.0472
<i>Charges (e)</i>		
$q_H = -q_M/2$		0.5564
<i>H₂O ángulo (grados)</i>		
$\angle \text{H}_2\text{O}$		104.52°

Cuadro 5.1: Parámetros del TIP4P/2005. Un potencial de Lennard-Jones define las interacciones oxígeno-oxígeno, carbono-carbono (OPLS-AA) y carbono-oxígeno (ε_{co}^h y ε_{co}^{sh}). La carga (q_H y q_M son las cargas de los hidrógenos y del átomo dummy respectivamente) y el ángulo de la molécula de agua TIP4P/2005.

una interacción hidrofóbica agua-carbono [43, 48, 66, 82] correspondiente a un ángulo de contacto de 96,5° y $\varepsilon_{CO}^h = 0.2703$ kJ/mol como en la Ref.[48]; una interacción de agua y carbono con carbono superhidrofóbico (como en la Ref. [7] utilizada por Algara y colaboradores) correspondiente a un ángulo de contacto más alto, 132° y $\varepsilon_{co}^{sh} = 0.0476$ kJ/mol. Como se detalla en el apéndice B, los ángulos de contacto se estimaron simulando una (nano)gota de agua sobre la lámina de grafeno. En la tabla 5.1, se reportan los parámetros de los force-field utilizados para el agua y el carbono.

5.3.2. Preparación del sistema

Inicialmente preparamos las geometrías generales llenas de moléculas de agua como se muestra en la Fig. 5.1. Los átomos de carbono se colocan en una red de grafeno con posiciones fijas. Respecto a los nanotubos, los átomos se colocan de acuerdo con la quiralidad especificada en cada caso, también con posiciones fijas (congeladas). Los parámetros de interacción de carbono-carbono (ε y σ) se presentan en la tabla 5.1. Estos valores corresponden al campo de fuerza OPLS-AA como se reporta en la referencia [47].

La geometría W consta de dos paredes paralelas de grafeno de 5.2 nm x 5.2 nm, cada una compuesta por 1008 átomos de carbono (1 átomo de espesor). Para poder aplicar condiciones de contorno periódicas en todas las direcciones, el sistema, es decir, las paredes de agua y carbono, se encuentra en el centro de la caja de simulación y se deja una región vacía entre las

5. Estudio de dinámica molecular de agua TIP4P/2005 nanoconfinada: cómo el confinamiento y la temperatura afectan a la difusión y a la viscosidad

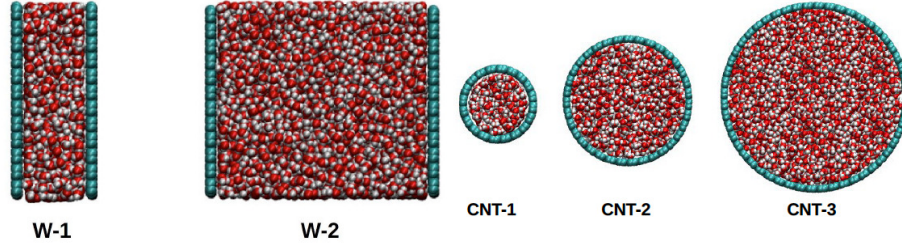


Figura 5.1: Representaciones de las nano-estructuras utilizadas en este trabajo, las esferas color cyan representan los átomos de carbono, en el interior se encuentran las moléculas de agua (rojo para los oxígenos y blanco para los hidrógenos). Los sistemas confinados entre las paredes de grafeno se etiquetan como “W” y los nanotubos como “CNT”. Los números se refieren a sistemas con una distancia de pared (W) o diámetro (CNT) diferente.

paredes paralelas y las réplicas periódicas del sistema (como se sugiere en la Ref.[74]). Preparamos dos configuraciones: W-1, que contiene 1361 moléculas de agua confinadas entre paredes hidrofóbicas ubicadas a una distancia de 1.6 nm; y W-2 que contiene 5417 moléculas de agua confinadas entre paredes hidrofóbicas ubicadas a una distancia de 5.6 nm. La geometría CNT consiste en nanotubos hidrofóbicos cilíndricos de la siguiente quiralidad: (20,20) (CNT-1), (35,35) (CNT-2) y (52,52) (CNT-3). Utilizamos el software Visual Molecular Dynamics [44] para preparar cada nanotubo. Un CNT se centra en la caja de simulación. Las condiciones de periodicidad se aplican en todas las direcciones, pero las interacciones entre el sistema y sus réplicas a lo largo de X e Y se evitan mediante el uso de tamaños de caja de simulación muy grandes, como muestran Zheng y colaboradores en la Ref. [90]. Los detalles numéricos de estas configuraciones se reportan en la Tabla 6.1. Para establecer la densidad del agua confinada, la calculamos como el número de moléculas de agua divididas por el volumen en el que están contenidas, N_w/V (V es el volumen entre las dos paredes o el volumen dentro del nanotubo). En la sección de Resultados se propone método para estimar los volúmenes de las dos geometrías.

5.3.3. Propiedades estudiadas

Con el fin de dar una explicación molecular del comportamiento del agua en nano-confinamiento, primero calculamos el perfil de densidad de las moléculas de agua y el número promedio de enlaces de hidrógeno (HBs) por

Cuadro 5.2: Parte superior: Detalles numéricos para el confinamiento tipo W: Número de átomos de carbono por pared (N_C), distancia entre las paredes (d), borde de la pared (correspondiente al límite de la caja de simulación, L_{Box}) y número de moléculas de agua (N_W). Parte inferior: Detalles para el confinamiento tipo CNT: quiralidad (n,m), número de átomos de carbono en el nanotubo (N_C), diámetro del nanotubo (d), longitud del nanotubo, (correspondiente al límite de la caja de simulación, L_{Box}) y número de moléculas de agua (N_W).

Sistema	$d(\text{nm})$	$L_{Box}(\text{nm})$	$N_C(\text{por pared})$	N_w
W-1	2.0	5.1	1008	1361
W-2	6.1	5.2	1008	5417

Sistema	(n, m)	$d(\text{nm})$	$L_{Box}(\text{nm})$	N_C	N_w
CNT-1	(20,20)	2.6	5.16	1680	640
CNT-2	(35,35)	4.7	5.15	2940	2242
CNT-3	(52,52)	7.0	6.20	5201	6407

molécula. El criterio de HB se basa en el número de enlaces de hidrógeno del dador por molécula como en la Ref. [54], donde la distancia y el ángulo de HB necesarios para unir dos moléculas de agua son $d \approx 0.28 \text{ nm}$ y $\widehat{OH} = 109.4^\circ$.

Posteriormente, calculamos la viscosidad del agua confinada. En agua bulk, la viscosidad se puede calcular por medio de una expresión de Green-Kubo:

$$\eta_{\text{GK}} = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty dt \langle P_{\alpha\beta}(t) P_{\alpha\beta}(0) \rangle, \quad (5.1)$$

donde $P_{\alpha\beta}$ son las componentes del tensor de presión.

Sin embargo, en un líquido confinado, el sistema se vuelve heterogéneo y, lo que es más importante, las fluctuaciones térmicas del “shear stress” en el equilibrio no solo se verán afectadas por la viscosidad del líquido, sino también por la “slip boundary condition” en la pared; en consecuencia, la fórmula de Green-Kubo proporciona solo una viscosidad efectiva cuyo significado físico no está claro. Por otro lado, puede ser interesante calcular η_{GK} y compararla con otras mediciones posibles de viscosidad confinada, como se verá más adelante. Hay que considerar también que en sistemas confinados, el volumen V del líquido no está bien definido, con una incertidumbre relacionada con η_{GK} , y que las componentes del tensor de presión $P_{\alpha\beta}$ dependen de la geometría del sistema. Por lo tanto, en un nanotubo, debemos distin-

5. Estudio de dinámica molecular de agua TIP4P/2005 nanoconfinada: cómo el confinamiento y la temperatura afectan a la difusión y a la viscosidad

guir entre viscosidad axial (definida por los componentes axiales P_{xy}) de la presión y viscosidad radial (definida por las componentes radiales P_{xz} y P_{yz}), según lo propuesto por Köhler et al [48]. En este trabajo, hemos calculado para los dos tipos diferentes de confinamiento la viscosidad axial, integrando la función de autocorrelación de las componentes axiales.

Otro enfoque para estimar la viscosidad se basa en calcular el coeficiente de autodifusión y utilizar una relación de Stokes-Einstein para sistemas confinados.

El coeficiente de difusión $D_{||}$ en confinamiento se puede calcular mediante el desplazamiento cuadrático medio de las partículas a tiempos largos:

$$D_{||} = \frac{\langle |r(t_0 + t) - r(t_0)|^2 \rangle}{2 \dim \times t} \quad (5.2)$$

Donde \dim depende de la geometría del sistema: siendo $\dim = 1$ para CNT y $\dim = 2$ para placas paralelas. Los cálculos de la difusión a través de MD se ven afectados por efectos de tamaño finito debido a las interacciones hidrodinámicas con imágenes periódicas de la caja de simulación [25, 78, 81, 85]. Existen correcciones analíticas tanto para cajas de simulación isotrópicas como anisotrópicas. Sin embargo, el caso de los sistemas confinados es bastante diferente y ha sido menos explorado. En el confinamiento planar, asumiendo una “no-slip boundary condition” en las paredes, Simonnin et al.[73] calcularon analíticamente el efecto de la altura del líquido d y el tamaño de la caja L en el coeficiente de difusión. Aquí nos gustaría destacar que, mientras que el efecto del tamaño finito L es puramente un límite de la simulación, la altura de confinamiento d tiene un efecto físico real. De hecho, la difusión se ve afectada en las proximidades de las paredes. Se pueden encontrar descripciones analíticas para confinamiento planar después del trabajo pionero de Faxen [37]; en particular, se ha demostrado que el deslizamiento entre líquido y el sólido influye en la difusión cerca de las paredes. [45, 56, 72] Respecto al efecto del tamaño L , la fórmula exacta derivada de Simonnin et al. [73] puede aproximarse suponiendo que el coeficiente de difusión de la partícula es la suma de su coeficiente de difusión intrínseco y el coeficiente de difusión del centro de masa (c.o.m), para el cual existen predicciones analíticas con deslizamiento líquido-sólido . [23, 24] En la práctica, esto también significa que eliminar el movimiento del c.o.m al calcular la media de desplazamiento de la partícula, como hicimos en este trabajo, proporciona una buena estimación del coeficiente de difusión intrínseco para un tamaño infinito L . Entonces solo queda el efecto físico del confinamiento. Simonnin et al. derivaron una expresión para el coeficiente de difusión paralelo promedio $\langle D_{||} \rangle$ en el caso “non-slip”, utilizando la relación de Einstein entre desplazamiento y difusión [26]. Bajo esas condiciones, y para un confinamiento planar mode-

rado, uno puede adaptar el cálculo de Simonnin et al. [73] (Ver Apéndice B) para mostrar que:

$$\langle D_{\parallel} \rangle \approx \frac{k_B T}{3\pi\eta\sigma_h} \left[1 + \frac{3}{8} \frac{\sigma_h}{d} \ln \left(\frac{2d}{\sigma_h} \right) \right], \quad (5.3)$$

siendo η la viscosidad (supuestamente homogénea e isotrópica) y σ_h el diámetro hidrodinámico efectivo de las partículas [22], que se puede calcular a partir de cálculos de difusión y viscosidad de bulk (ver apéndice B). En lo siguiente, nos referiremos a la ecuación (5.3) como la relación de Stokes-Einstein para sistemas confinados.

Con respecto a los CNT, ahora mismo, no existe una ecuación equivalente a (5.3) para geometría cilíndrica. Como una aproximación, sugerimos usar la misma ecuación, reemplazando la distancia entre paredes por el diámetro del tubo. La relación de Stokes-Einstein proporciona una estimación alternativa de la viscosidad:

$$\eta_{SE} \approx \frac{k_B T}{3\pi\sigma_h \langle D_{\parallel} \rangle} \left[1 + \frac{3}{8} \frac{\sigma_h}{d} \ln \left(\frac{2d}{\sigma_h} \right) \right], \quad (5.4)$$

que compararemos con la estimación de Green-Kubo en la sección de resultados.

Nótese que se sabe que la relación Stokes-Einstein se rompe en el agua bulk superenfriada [22, 35], por lo que la estimación limitada de la viscosidad de Stokes-Einstein se debe tomar con precaución a muy baja temperatura.

5.4. Resultados

En esta sección presentamos nuestros resultados sobre las propiedades estructurales del agua (densidad y HBs) y transporte (viscosidad y difusión). Estudiamos el efecto de la hidrofobicidad, de la curvatura de la nanoestructura (comparando el confinamiento paralelo y cilíndrico) y de la temperatura en las propiedades estructurales y de transporte.

5.4.1. Perfiles de densidad

Calculamos los perfiles de densidad del agua confinada para cada sistema a varias temperaturas para las interacciones hidrofóbicas y superhidrofóbicas. Como ya se observó, el perfil de densidad del agua confinada difiere con respecto al agua en bulk, debido a los efectos de curvatura y la interacción agua-carbono. [20, 28]

5. Estudio de dinámica molecular de agua TIP4P/2005 nanoconfinada: cómo el confinamiento y la temperatura afectan a la difusión y a la viscosidad

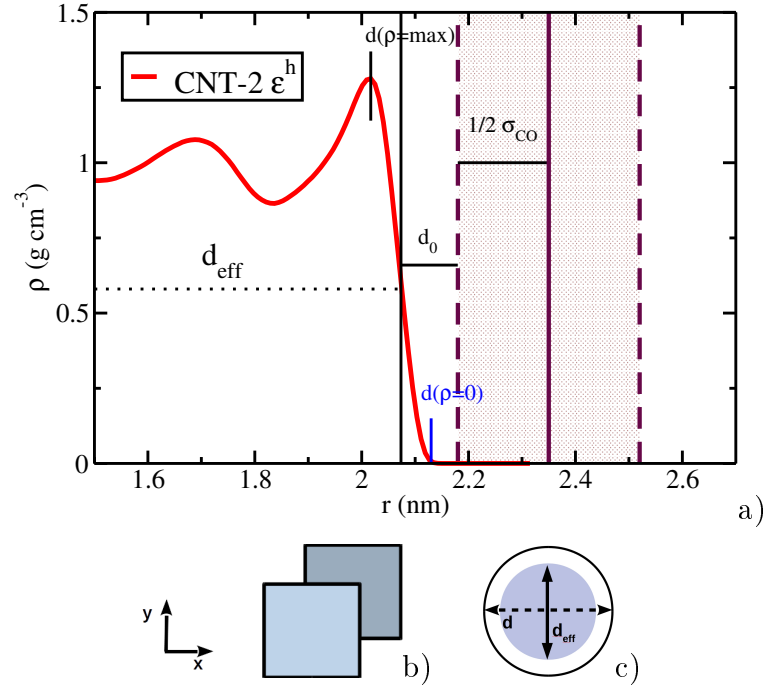


Figura 5.2: a) Representación de la pared hidrofóbica (ε_{co}^h) (líneas verticales) y del los perfil de densidad del agua (curva roja) calculado desde el centro del nanotubo CNT-2 a $T = 298$ K. b) y c) son representaciones esquemáticas de las orientaciones tanto de las placas paralelas (b) como de los nanotubos (c). Por último, d indica el diámetro real, mientras que d_{eff} indica el diámetro efectivo.

Como se muestra en la Fig. 5.2, al preparar un sistema hidrofóbico CNT-2 que contiene agua líquida con una densidad de 1 g/cm^{-3} , el perfil de densidad revela capas de agua, especialmente cerca de las paredes hidrofóbicas. La hidrofobicidad de las paredes de confinamiento repele las moléculas de agua de la capa más cercana, reduciendo así el volumen de confinamiento total disponible para el agua, lo que conduce a una “densidad efectiva” que es mayor que la nominal. Para calcular el volumen efectivo entre las paredes y en los nanotubos, la distancia efectiva d_{eff} se define como $d_{eff} = d - \sigma_{CO} - 2d_0$, donde d es la distancia nominal de pared a pared.

Para estimar d_0 , primero calculamos el perfil de densidad desde el centro de la estructura (ya sea paredes paralelas o nanotubos) a la pared. Luego, calculamos la distancia entre el valor de z (para confinamientos planares) o el valor de r (para estructuras cilíndricas) en la densidad más alta ($d(\rho = \max)$) y z o r a densidad cero ($d(\rho = 0)$), como se muestra en la Fig. 5.2). Finalmente

Sistema	$d(\text{nm})$	$d_{eff}(\text{nm})$	$V_{eff}(\text{nm}^3)$	$\rho_{eff}(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
W-1 ε_{co}^{sh}	2.00	1.50	38.8	1.1
W-2 ε_{co}^{sh}	6.10	5.60	151.4	1.1
W-1 ε_{co}^h	2.00	1.50	38.9	1.0
W-2 ε_{co}^h	6.10	5.60	151.4	1.1
CNT-1 ε_{co}^{sh}	2.60	1.97	15.73	1.2
CNT-2 ε_{co}^{sh}	4.74	4.05	66.24	1.0
CNT-3 ε_{co}^{sh}	7.04	6.28	192.04	1.0
CNT-1 ε_{co}^h	2.60	2.02	16.02	1.2
CNT-2 ε_{co}^h	4.74	4.20	71.23	0.9
CNT-3 ε_{co}^h	7.04	6.36	196.97	1.0

Cuadro 5.3: Distancia nominal entre paredes/diámetro del nanotubo d y sus valores efectivos d_{eff} , volumen efectivo V_{eff} y densidad efectiva ρ_{eff} (tomando el número de moléculas de agua para cada sistema de la tabla 6.1).

dividiendo por dos (por razones de simetría), calculamos d_0 como:

$$d_0 = \frac{1}{2}\sigma_{CO} - \frac{1}{2}(|d(\rho = max) - d(\rho = 0)|) \quad (5.5)$$

La distancia efectiva (d_{eff}), el volumen (V_{eff}) y la densidad (ρ_{eff}), para todos los sistemas considerados en este trabajo se presentan en la tabla 5.3.

La figura 5.3 representa el perfil de densidad obtenido para agua confinada entre placas (W-1 y W-2) en un amplio rango de temperatura, considerando las paredes hidrofóbicas y superhidrofóbicas. Los paneles superiores de la Fig. 5.3 son los resultados para el W-1 superhidrofóbico (Fig.5.3-a) y para el hidrofóbico Fig.5.3-b.

En el caso superhidrofóbico, los primeros picos están más separados de las paredes que en el hidrofóbico. Un comportamiento similar se ha observado en la referencia [57, 63], donde los autores estudiaron un confinamiento entre paredes paralelas en una separación similar (1.7 nm). Los autores trabajan con un sistema confinado entre dos paredes separadas por una distancia de 1.7 nm donde la densidad aparente nunca se recupera en sistemas muy confinados. En el caso hidrofóbico, debido a la mayor interacción agua-pared, los primeros picos aparecen más cerca de las paredes, alcanzando una densidad máxima de $\rho = 2,25 \text{ g/cm}^3$, casi el doble del valor máximo alcanzado para ε_{co}^{sh} . Este resultado implica que el agua está más estructurada cerca de la pared en el sistema hidrofóbico que en el superhidrofóbico. Se observa un

5. Estudio de dinámica molecular de agua TIP4P/2005 nanoconfinada: cómo el confinamiento y la temperatura afectan a la difusión y a la viscosidad

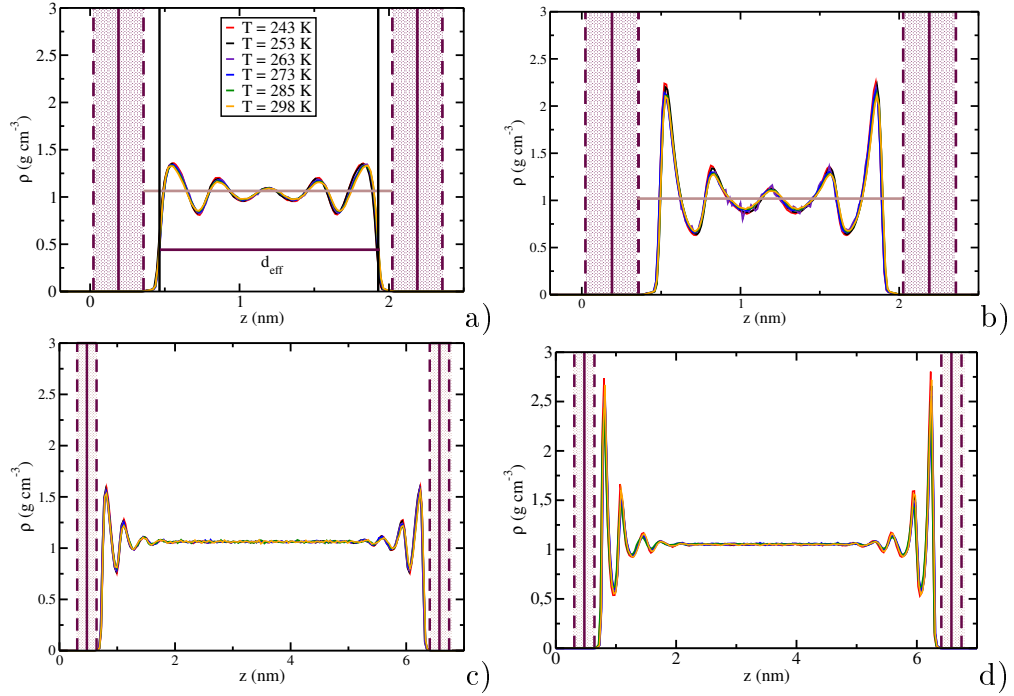


Figura 5.3: Perfiles de densidad para el agua confinada en W-1 (paneles superiores) and W-2 (paneles inferiores) a diferentes temperaturas (leyenda mostrada en la figura a)). Los resultados para el sistema superhidrofóbico ε_{co}^{sh} están en el lado izquierdo (a) y (c) mientras que los del sistema hidrofóbico ε_{co}^h están situados en el lado derecho (b) y (d).

efecto similar para el caso superhidrofóbico W-2 (ver Fig. 5.3).

Como se esperaba, en el centro de la caja de simulación, donde el efecto de la interfaz desaparece, el sistema se comporta como en bulk y el perfil de densidad se asemeja al valor de densidad de bulk independientemente del valor ε_{CO} utilizado.

La figura 5.4 presenta los perfiles de densidad obtenidos para el agua confinada en los nanotubos CNT-1, CNT-2 y CNT-3 en un amplio rango de temperaturas, considerando las paredes hidrofóbicas y superhidrofóbicas.

Cuando la interacción es superhidrofóbica, el cambio de la geometría de confinamiento (de las paredes planas a los cilindros) no afecta lo que ya se observó para las paredes planas: los picos del perfil de densidad son más altos en este último caso en el caso hidrofóbico que en el caso superhidrofóbico. Si nos centramos en el sistema CNT-1, con la superficie hidrofóbica (Fig. 5.4b), la densidad del agua aumenta a medida que se aproxima a la superficie del CNT, alcanzando una densidad máxima de $\rho = 1.23 \text{ g/cm}^3$ en $r = 0.90 \text{ nm}$ a

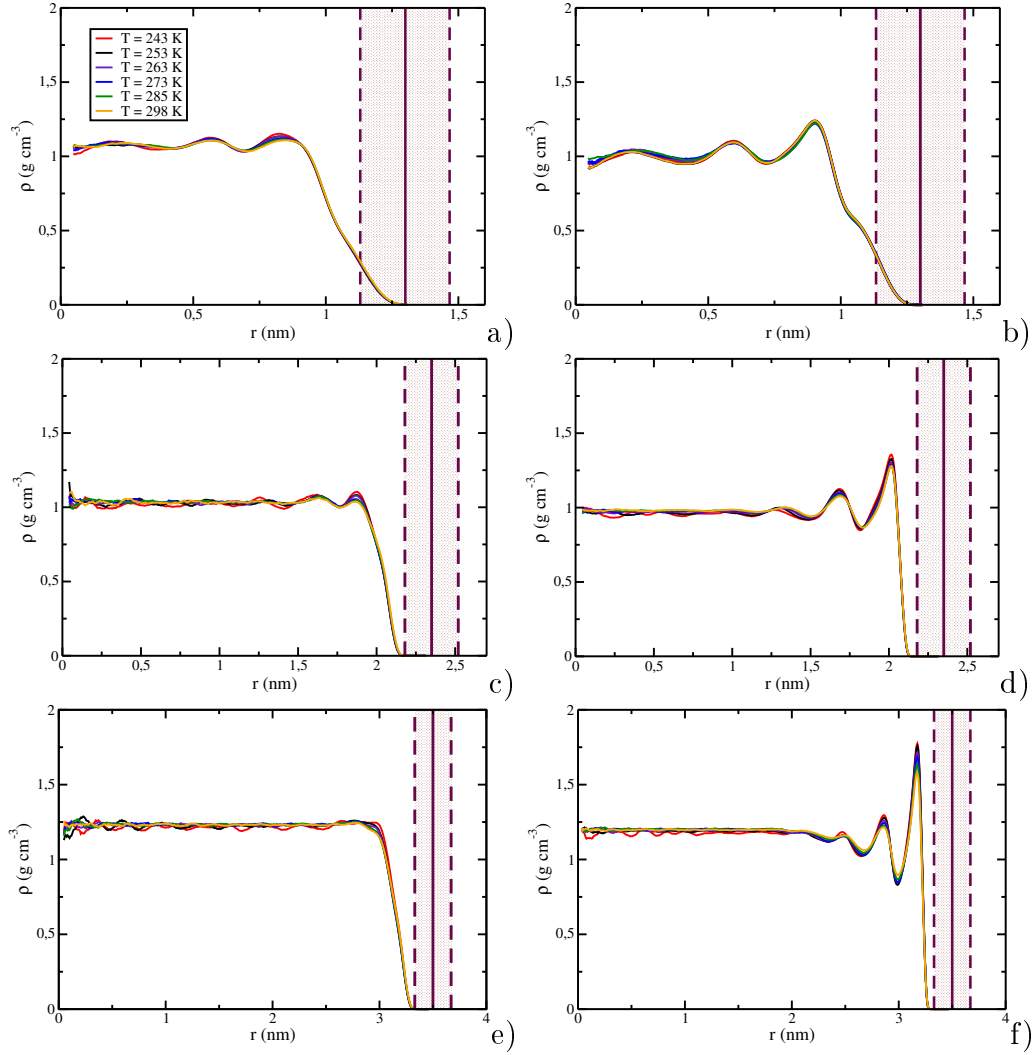


Figura 5.4: Perfiles de densidad de agua confinada en CNT-1 (paneles superiores), CNT-2 (paneles centrales) y CNT-3 (paneles inferiores) a diferentes temperaturas (la leyenda se muestra en la figura a). Los resultados para el sistema superhidrofóbico ε_{co}^{sh} se presentan en el lado izquierdo (a, c y e) mientras que los resultados obtenidos para el sistema hidrofóbico están en el lado derecho (b, d y f).

5. Estudio de dinámica molecular de agua TIP4P/2005 nanoconfinada: cómo el confinamiento y la temperatura afectan a la difusión y a la viscosidad

la temperatura más alta ($T = 298$ K). Cuando se consideran las interacciones superhidrofóbicas (Fig. 5.4-a), este pico es más bajo ($\rho = 1.14$ g/cm³ a $r = 0.85$ nm).

Curiosamente, el pico más alto del perfil de densidad del CNT-1, aquel con la curvatura más grande, presenta un hombro que está más cerca de los átomos de carbono que el agua confinada en cualquier otro sistema. Este hombro, probablemente originado por la curvatura que induce una interacción más estrecha entre el agua y el carbono, es la prueba de que la curvatura obliga al agua a estructurarse cerca las paredes del nanotubo.

De manera similar, en el CNT-2 se puede detectar un desplazamiento similar del máximo del perfil de densidad: el máximo en el perfil de densidad alcanza un valor de $\rho = 1.26$ g/cm³ a $r = 2.03$ nm en el caso hidrofóbico (Fig. 5.4-d) y de $\rho = 1.03$ g/cm³ a $r = 1.86$ nm en el caso superhidrofóbico (Fig. 5.4-c). Además, en este último caso, el perfil de densidad disminuye ligeramente al aumentar la temperatura. También en el CNT-3 se puede detectar un desplazamiento similar del máximo del perfil de densidad: la densidad alcanza un máximo en $\rho = 1.24$ g/cm³ y fluctúa alrededor de este valor independientemente de la interacción agua-carbono (ver Fig. 5.4-e y Fig. 5.4-f). Como se puede observar en todos los casos considerados en las Figs. 5.4 y 5.3, el efecto de la temperatura en los perfiles de densidad no es muy notable. Como se esperaba, los perfiles de densidad obtenidos para CNT-1 y CNT-2 concuerdan con los resultados reportados por Köhler et al. [48] para CNT (16,16) (a una densidad de $\rho_1 = 0.93$ g/cm³ y $\rho_2 = 1.12$ g/cm³) y para CNT (30,30) (a una densidad de $\rho_3 = 0.95$ g/cm³ y $\rho_4 = 1.15$ g/cm³) utilizando TIP4P/2005 como modelo de agua.

5.5. Perfiles de enlaces de Hidrógeno

Para estudiar más a fondo la estructura molecular del agua confinada, analizamos cómo varía el número promedio de enlaces de hidrógeno (HBs) de las moléculas de agua con respecto a la distancia desde la superficie. Una molécula de agua puede ser dador y un aceptor de dos enlaces de hidrógeno. De tal manera, elegimos uno de los dos roles posibles de cada molécula y calculamos el número promedio de HBs usando este criterio: por lo tanto, el número promedio de HB de una molécula en promedio es de 2.

5.5. Perfiles de enlaces de Hidrógeno

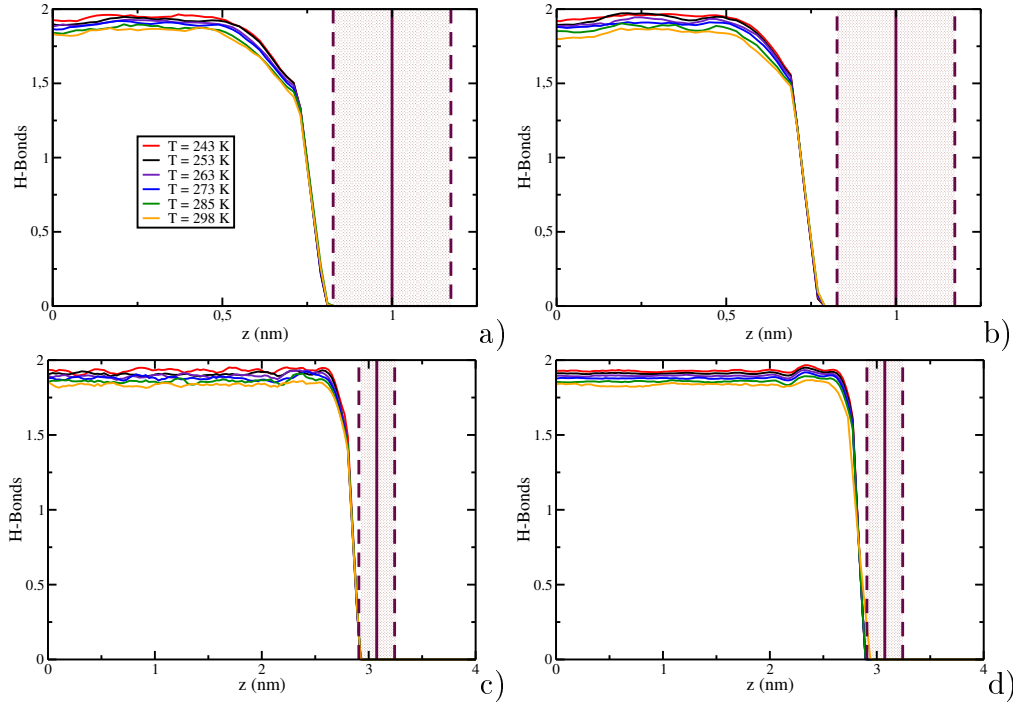


Figura 5.5: Número de enlaces de hidrógeno por molécula calculados para agua confinada entre placas paralelas : W-1 (paneles superiores) y W-2 (paneles inferiores). En el lado izquierdo (a y c) se muestran los casos superhidrofóbicos y en el lado derecho (b y d) las superficies hidrofóbicas.

Cuando el agua está confinada, el número de HBs por molécula disminuye, especialmente cerca de la superficie superhidrofóbica. La Fig. 5.5 muestra el número promedio de enlaces de hidrógeno para agua confinada entre dos paredes paralelas (a y b para W-1- y c y d para W-2) dentro de un amplio rango de temperaturas. De manera similar, la Fig. 6 presenta la propiedad análoga para un confinamiento cilíndrico (a y b para CNT-1, c y d para CNT-2 y e y f para CNT-3). Como en el agua bulk, en todos los sistemas de la Fig. 5.5 y 5.6, observamos que el número de HBs disminuye a medida que aumenta la temperatura, dado que una mayor temperatura corresponde a una energía cinética más alta que conduce a una mayor ruptura de los enlaces. Cerca de la pared, independientemente del tipo de confinamiento, el número de HBs disminuye hasta cero.

5. Estudio de dinámica molecular de agua TIP4P/2005 nanoconfinada: cómo el confinamiento y la temperatura afectan a la difusión y a la viscosidad

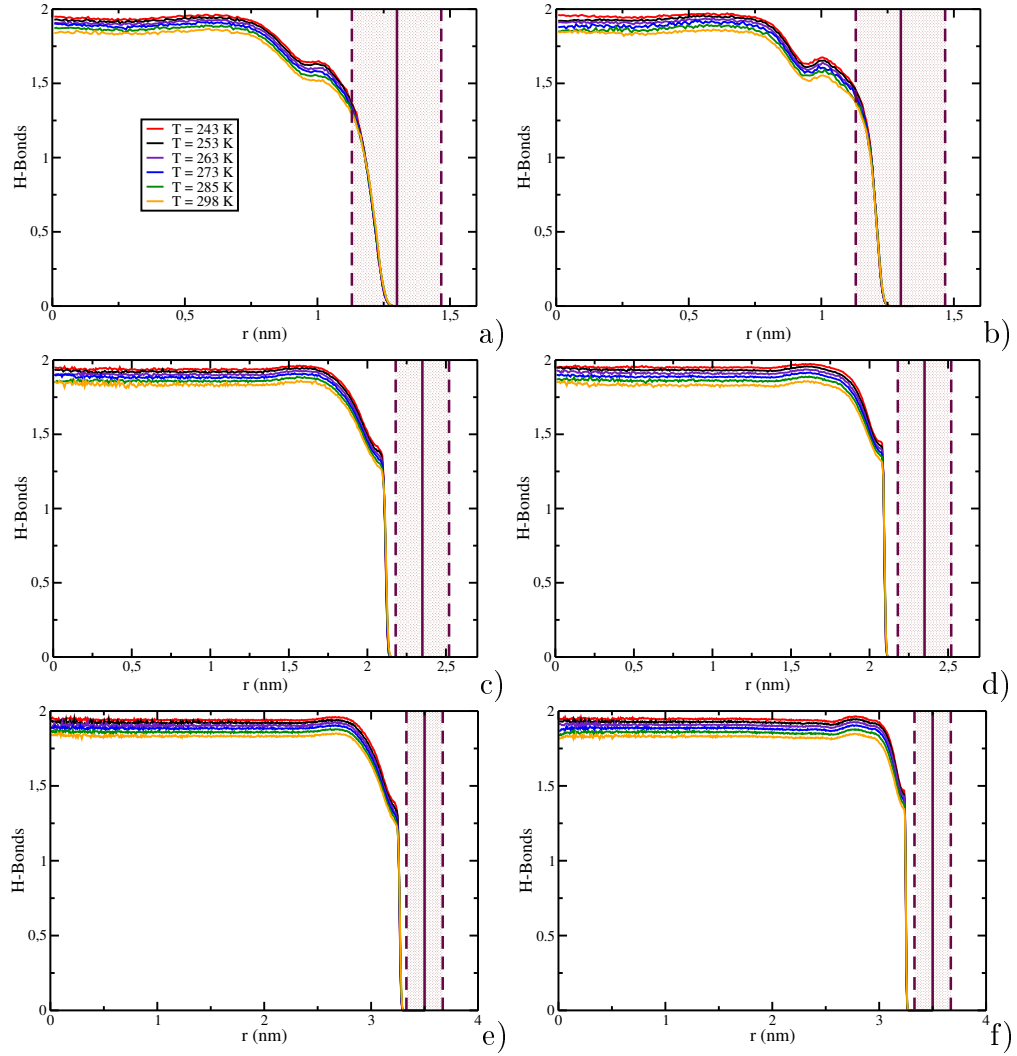


Figura 5.6: Enlaces de Hidrógeno por molécula calculados para agua confinada en los nanotubos: CNT-1 (paneles superiores), CNT-2 (paneles centrales) y CNT-3 (paneles inferiores). En el lado izquierdo (a, c y e) se presentan los sistemas superhidrofóbicos y en el lado derecho (b, d and f) los sistemas hidrofóbicos.

Centrándonos en el CNT-1, observamos un hombro (especialmente en el caso hidrofóbico) en el número de HBs cerca de la superficie junto con un número no cero de HBs dentro de la superficie: ambos son efectos de la gran curvatura del sistema. Sin embargo, tanto para los sistemas CNT-2 como para los sistemas CNT-3, el número de HBs es siempre alrededor de 2, siendo ligeramente superior antes de acercarse a la superficie. En ese

momento, el número de HBs cae dramáticamente a cero, debido a la (super) hidrofobicidad de las paredes. En las geometrías CNT-2 y CNT-3, los efectos de curvatura son casi insignificantes, mientras que la contribución de bulk (hacia el centro de los nanotubos) aumenta.

5.6. Coeficiente de difusión

Habiendo estudiado las propiedades estructurales del agua confinada, calculamos sus propiedades de transporte para confinamientos planos (W-1 y W-2) y para dos confinamientos cilíndricos (CNT-1 y CNT-2). En este último caso, no consideramos el CNT-3 ya que este sistema se comporta como el W-2. Por lo tanto, se considera que el sistema CNT-2 es suficiente para sacar conclusiones sobre los nanotubos de gran diámetro. Primero calculamos el coeficiente de difusión D en un amplio rango de temperaturas (243–298 K) y para las diferentes hidrofobicidades de la superficie. Como se discutió en la Sección 2, el efecto del tamaño finito de la caja de simulación se trata simplemente calculando el desplazamiento cuadrático medio de las partículas después de eliminar el movimiento del centro de masas; en sistemas confinados, esto proporciona una estimación razonable del coeficiente de autodifusión intrínseco (es decir, en el límite de un tamaño de caja infinito). Por lo tanto, los coeficientes de difusión presentados son los valores puros medidos a partir del desplazamiento cuadrado medio. Los resultados para el agua en confinamiento plano (W-1 y W-2 y las dos hidrofobicidades diferentes) se presentan en la Fig. 5.7-a, que muestra que el coeficiente de difusión del agua confinada bajo paredes paralelas es independiente de la distancia entre las paredes (W-1 o W-2), y es similar a la del agua bulk en el mismo rango de temperaturas: a bajas temperaturas, el sistema presenta una difusión más lenta. Además, la hidrofobicidad de la superficie no afecta significativamente al coeficiente de difusión. En el mismo panel también informamos del resultado de la Ref. [63] obtenido para agua TIP4P/2005 a un mayor confinamiento.

La discrepancia con respecto a nuestros resultados puede deberse al hecho de que el agua en la Ref. [63] está mucho más confinada. Esto conduce a una mayor estructuración del agua líquida que afecta fuertemente a sus propiedades dinámicas. Los resultados obtenidos para los CNT se presentan en la Fig. 5.7-b. Curiosamente, el coeficiente de difusión se ve afectado por la curvatura, que es mayor para las superficies (CNT-1 y CNT-2), y apenas se ve afectado por la hidrofobicidad de la superficie. Al igual que en los confinamientos de placas paralelas, el comportamiento del coeficiente de difusión con la temperatura es similar al del agua bulk. Cuando $T \leq 263$ K, los valo-

5. Estudio de dinámica molecular de agua TIP4P/2005 nanoconfinada: cómo el confinamiento y la temperatura afectan a la difusión y a la viscosidad

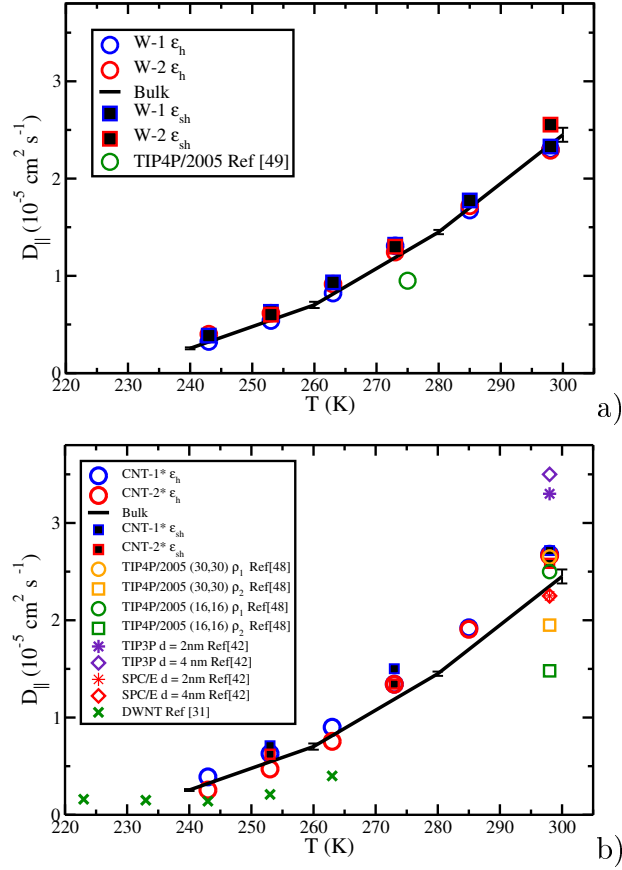


Figura 5.7: Coeficiente de difusión de agua confinada a) Entre placas paralelas hidrofóbicas y superhidrofóbicas y b) en nanotubos hidrofóbicos y superhidrofóbicos en función de la temperatura. El círculo verde vacío en a) está referido a agua confinada entre paredes paralelas ($d = 1.4 \text{ nm}$) de la Ref. [63]. El coeficiente de difusión de bulk obtenido de la Ref. [22] está representado por una línea negra. Los asteriscos y los rombos en el panel b) representan la difusión de agua confinada en nanotubos con un diámetro comprendido entre 2 y 4 nm para los modelos TIP3P (morado) y SPC/E (rojo) obtenidos de la Ref. [5]. Los símbolos naranja y verde muestran los resultados a densidades de $\rho = 0.95 \text{ g/cm}^3$ y $\rho = 1.15 \text{ g/cm}^3$ (círculos y cuadrados respectivamente) de agua confinada en nanotubos con quiralidades de (16,16) y (30,30) obtenidos de la Ref. [48].

res del coeficiente de difusión se asemejan a los del bulk independientemente de la curvatura de las geometrías y su hidrofobicidad. Por otro lado, a alta temperatura, el coeficiente de difusión del agua confinada es mayor que el valor correspondiente para el agua bulk. Centrándonos en $T = 298 \text{ K}$, donde

el efecto es más dramático, comparamos nuestros resultados con los resultados de la literatura. Como ya se ha sugerido en la ref. [60], el coeficiente de difusión del agua confinada se ve fuertemente afectado por el modelo de agua, con TIP3P que da valores demasiado altos con respecto a SPC/E.[5] Cuando se compara con agua confinada TIP4P/2005 a una densidad similar y para quiralidad similar (símbolos naranjas), obtenemos resultados en perfecto acuerdo con la literatura [48]. Por lo tanto, el agua difunde más rápido cuando está confinada en nanotubos hidrofóbicos con un diámetro efectivo que varía desde 2 nm hasta aproximadamente 4 nm (CNT-1 y CNT-2, respectivamente).

Para descubrir el origen microscópico de este comportamiento, evaluamos cómo varía el coeficiente de difusión con la distancia desde la superficie.

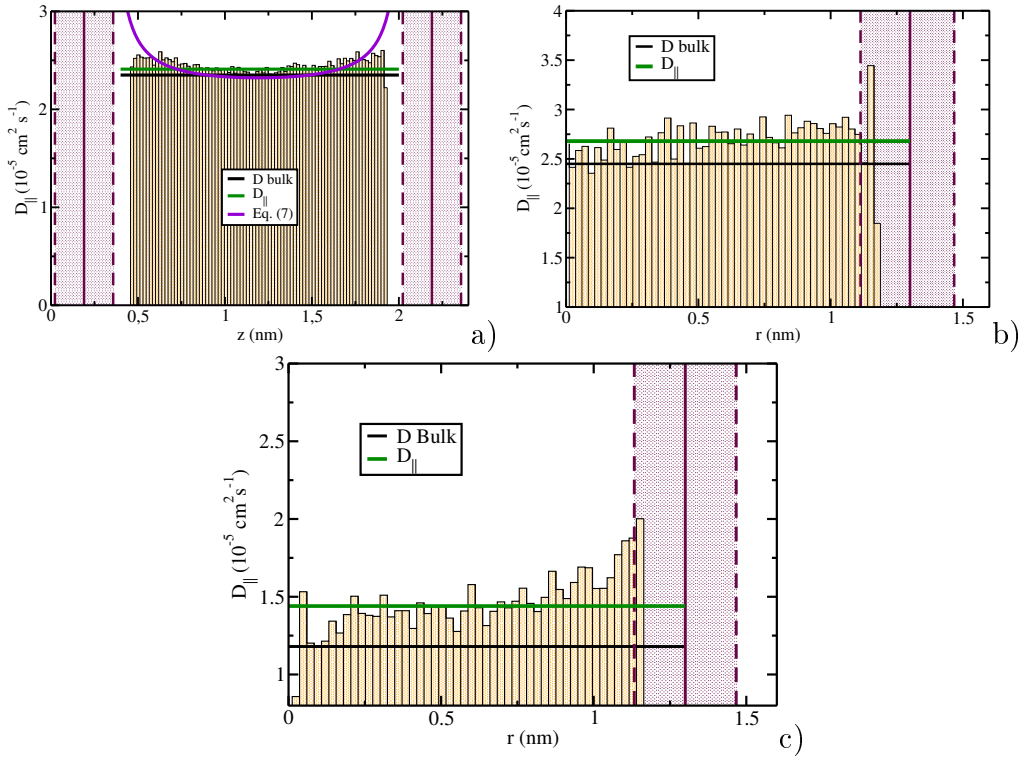


Figura 5.8: Coeficiente de difusión en función de la distancia entre las paredes (z) o el radio (r) del nanotubo obtenidos para W-1 a $T = 298$ K (panel a), CNT-1 a $T = 298$ K (panel b) y a $T = 273$ K (panel c). La línea verde representa la difusión reportada en la figura en la Fig. 5.7 a las mismas condiciones y la línea negra es la difusión de bulk de la Ref. [22]. La línea morada en el panel a representa el perfil de difusión calculado mediante la ecuación B.2.

5. Estudio de dinámica molecular de agua TIP4P/2005 nanoconfinada: cómo el confinamiento y la temperatura afectan a la difusión y a la viscosidad

La figura 5.8 representa el coeficiente de difusión de las moléculas de agua confinada: (a) entre paredes paralelas (W-1) a 298 K y dentro de un nanotubo hidrofóbico (CNT-1) a 298 K (b) y a 273 K (c). Las densidades de agua confinada en estos sistemas son similares, pero las curvaturas y las estructuras son diferentes. Los datos para D se trazan a lo largo de la dirección xy para W-1 (Fig. 5.8-a) y la dirección z para CNT-1 (Fig. 5.8-b y 5.8-c). Para el sistema de placas a 298 K (W-1, Fig. 5.8-a), observamos que la difusión promedio, calculada con la ecuación 6.2 (línea verde) es prácticamente la misma que para el agua bulk (línea negra continua). La figura 5.8-a también muestra la predicción de la hidrodinámica continua para la difusividad local, ecuación (B.2). La forma de la curva teórica coincide con los valores medidos, excepto cerca de las paredes, donde el incremento de la difusividad es más bajo que las predicciones. Por un lado, esto podría ser simplemente porque la ec. (B.2) se derivó para una distancia a las paredes $z \gg \sigma_h h$, por lo que estaría fuera de su rango de validez. Por otro lado, la gran discrepancia cuantitativa podría deberse a efectos más allá del continuo, concretamente relacionados con los grandes cambios en la estructura (enlaces de hidrógeno) resaltados en las Secciones 3.1 y 3.2. Hay que tener en cuenta que en la ec. (B.2), la viscosidad de Stokes-Einstein, η_{SE} , se utiliza, de modo que el promedio de la ecuación 7 corresponde a $\langle D_{||} \rangle$. Como consecuencia, dado que $D_{||}(z)$ está sobreestimado por la expresión (B.2) cerca de las paredes, también está ligeramente subestimado en la mitad del sistema, en $\sim 3\%$. Este valor proporciona una estimación del error típico en la viscosidad calculada por el método de Stokes-Einstein, donde se asume que la ecuación (B.2) es válida en todas las partes del confinamiento entre paredes. Como se muestra en las Fig. 5.8-b y 5.8-c, la curvatura juega un papel importante en la determinación de la difusión del agua, como se sugirió anteriormente [3, 28]. Al considerar el efecto de la curvatura (CNT-1), observamos que la difusión promedio es mayor que el valor para el agua bulk a 298 K (Fig. 5.8-b) y 273 K (Fig. 5.8-c).

5.6.1. Viscosidad

Ahora nos centramos en el cálculo de la viscosidad, que evaluamos a través de dos rutas: la expresión de Green-Kubo, dada en la ec. (5.1) y la expresión de Stokes-Einstein, dada por ec. (6.3), derivada usando hidrodinámica. Con respecto al enfoque de Green-Kubo, como se explica en la Sección 2, usamos solo algunos componentes del tensor de presión, dependiendo de la geometría del confinamiento. Por lo tanto, se debe tener cuidado al comparar con los resultados de la literatura obtenidos para el agua bulk, donde se toman en cuenta todos los componentes del tensor de presión. Nos enfo-

camos en el caso hidrofóbico, calculando la viscosidad de los sistemas planos y los nanotubos en un amplio rango de temperaturas (243–298 K). Nuestros resultados se presentan en la Fig. 5.9-a para las placas hidrofóbicas y en la Fig. 5.9-b para los nanotubos CNT-1 y CNT-2. Consistentemente con la difusión, la viscosidad de Stokes-Einstein reportada en el panel a para un sistema de placas muestra muy buena concordancia con los valores de bulk (línea negra continua) independientemente del tamaño del sistema (cuadrados azules W-1 y cuadrados rojos W-2).

5. Estudio de dinámica molecular de agua TIP4P/2005 nanoconfinada: cómo el confinamiento y la temperatura afectan a la difusión y a la viscosidad

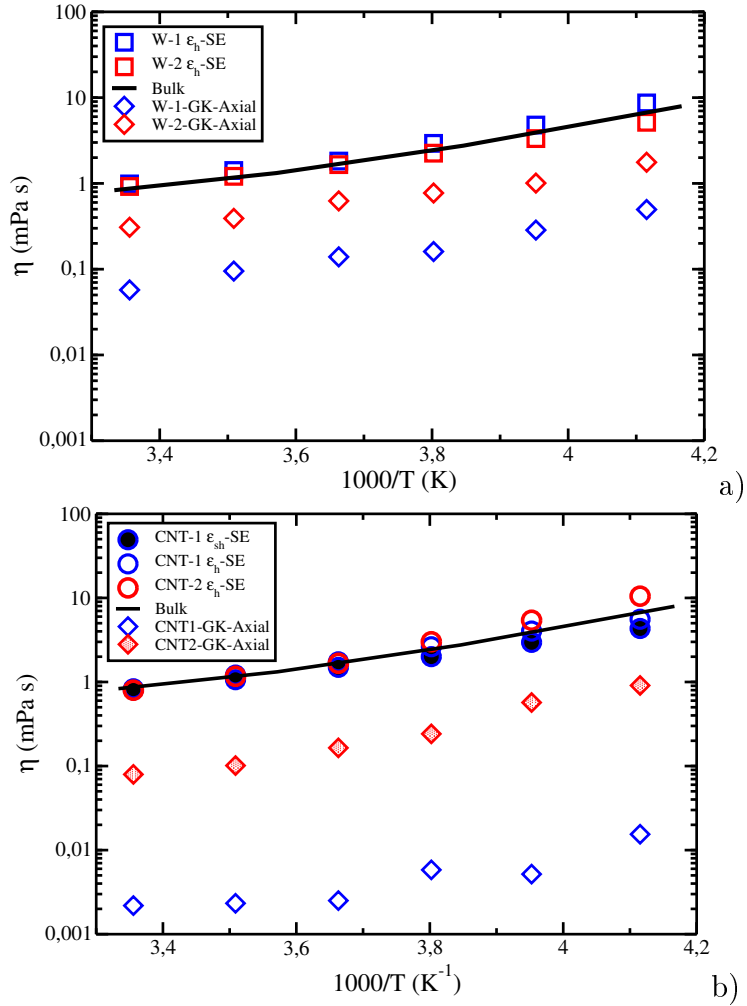


Figura 5.9: Viscosidad η en función de la temperatura para agua confinada entre placas (a) y en nanotubos (b). El color azul representa el sistema más pequeño en cada caso (W-1 o CNT-1) y el color rojo representa W-2 o CNT-2. La línea negra muestra los resultados reportados en la referencia [22] para el bulk. Se compararán las estimaciones de Green-Kubo (rombos) y la de Stokes-Einstein para sistemas confinados (cuadrados y círculos).

Por otra parte, la viscosidad axial de Green-Kubo (rombos vacíos) depende en gran medida del tamaño del sistema (estando el sistema más grande W-2 más cercano a los valores de bulk que el W-1). Nótese que se han obtenido resultados similares para la viscosidad utilizando la expresión de GK en la Ref. [48] para una CNT de tamaño similar (misma densidad e hidrofobicidad).

Se obtienen resultados similares para los nanotubos (panel b): η_{SE} siem-

pre está muy próximo a los valores de bulk (línea negra continua) independientemente del tamaño del sistema (círculos azules CNT-1 y círculos rojos CNT-2) y la hidrofobicidad (ε_{co}^h vacíos y ε_{co}^{sh} símbolos rellenos). Aparece una pequeña discrepancia a bajas temperaturas, lo que podría estar relacionado con el fallo de la relación Stokes-Einstein en el agua subenfriada. Por el contrario, se detecta una clara dependencia del tamaño del sistema para la viscosidad axial de Green-Kubo (rombos vacíos); para el sistema CNT-2 más grande, los valores de viscosidad son más cercanos a los del bulk cuando se comparan con los del CNT-1. Para concluir, aunque la viscosidad calculada con la fórmula de Green-Kubo (aplicada para sistemas anisotrópicos y confinados) difiere notablemente de la del bulk, la viscosidad calculada con la relación de Stokes-Einstein para sistemas confinados no se ve afectada por el confinamiento, independientemente de su geometría.

5.7. Resumen y conclusiones

En este trabajo presentamos un profundo estudio del agua TIP4P/2005 confinada en diferentes nanoestructuras hidrofóbicas para un amplio rango de temperaturas. Mediante simulaciones de dinámica molecular, se obtuvieron propiedades tales como los perfiles de densidad, el número de enlaces de hidrógeno por molécula, el coeficiente de difusión y la viscosidad. Al estudiar los perfiles de densidad, llegamos a la conclusión de que la densidad del agua se aproxima al valor de bulk en el centro del sistema, ya sea entre placas o en el nanotubo, mientras que se observa agua más estructurada (picos más altos) cerca de las paredes. Detectamos las diferencias de los perfiles de densidad en función de la hidrofobicidad considerada: el agua parece más estructurada en los casos hidrofóbicos que en los superhidrofóbicos. Como se esperaba, el número de enlaces de hidrógeno en el agua bulk se obtiene en el centro del sistema entre paredes y en el nanotubo, mientras que cerca de la superficie se observa una fuerte disminución hasta cero, dado que esas moléculas tienen un número menor de vecinos de agua, formando así menos enlaces. Curiosamente, en el sistema CNT-1, observamos un hombro que atribuimos a los efectos de curvatura. Para estudiar la difusión, tratamos los efectos del tamaño finito de la caja de simulación simplemente calculando el desplazamiento cuadrático medio de las moléculas después de eliminar el movimiento del centro de masa. Curiosamente, cuando está confinada en nanotubos de tamaño nanométrico, el agua tiende a difundir más rápido que en el bulk (CNT-1 y CNT-2). Teniendo en cuenta que el CNT-1 tiene la mayor curvatura, llegamos a la conclusión de que la curvatura es un parámetro importante que se puede cambiar para producir un incremento de la difu-

5. Estudio de dinámica molecular de agua TIP4P/2005 nanoconfinada: cómo el confinamiento y la temperatura afectan a la difusión y a la viscosidad

sión en agua confinada. Demostramos que el confinamiento del agua induce una diferencia significativa entre la difusión de las moléculas en el centro de los sistemas y las moléculas cercanas a la pared, como se muestra en la Fig. 5.8, concordando cualitativamente con la predicción hidrodinámica. La discrepancia cuantitativa podría deberse a una aproximación en la derivación de la predicción analítica, o a efectos no continuos, consistentes con los grandes cambios estructurales cerca de las paredes. Luego comparamos los dos métodos para evaluar la viscosidad. Primero, usamos una expresión de Green-Kubo (cuya aplicabilidad en sistemas heterogéneos confinados no está garantizada), considerando solo algunos componentes del tensor de presión para calcular la viscosidad axial como se comenta en la Sección 2.3. Luego, se deduce una relación de Stokes-Einstein confinada, teniendo en cuenta la influencia de las paredes de confinamiento [73].

La viscosidad también se puede estimar a través de esta relación de Stokes-Einstein, aunque esta expresión podría fallar a bajas temperaturas, de manera similar al bulk. Encontramos que las dos estimaciones difieren drásticamente, ya que la de Stokes-Einstein se mantiene más cercana a la viscosidad de bulk, y es más consistente con lo que observamos para la difusión. Dado que ambos métodos tienen sus defectos, aquí solo nos gustaría sugerir que medir la viscosidad en un sistema confinado es un asunto delicado y que diferentes métodos pueden proporcionar resultados dramáticamente diferentes, que pueden no estar fácilmente relacionados con la definición experimental y estándar de viscosidad. Para concluir, se debe tener cuidado al calcular la viscosidad en sistemas confinados no homogéneos y anisotrópicos. En términos de difusión y viscosidad, no vemos ninguna prueba de una transición líquido-líquido, al menos dentro del rango de temperaturas elegido y de la geometría del sistema. Cabe destacar que es necesario más trabajo para definir las características del agua en condiciones de ultra-confinamiento, donde el agua podría sufrir transiciones estructurales y/o dinámicas.

Bibliografía

- [1] Jose LF Abascal and Carlos Vega. A general purpose model for the condensed phases of water: Tip4p/2005. *The Journal of chemical physics*, 123(23):234505, 2005.
- [2] Kumar Varoon Agrawal, Steven Shimizu, Lee W. Drahushuk, Daniel Kilcoyne, and Michael S. Strano. Observation of extreme phase transition temperatures of water confined inside isolated carbon nanotubes. *Nature Nanotechnology*, 12:267 EP –, Nov 2016. Article.
- [3] LM Alarcón, DC Malaspina, EP Schulz, MA Frechero, and GA Appignanesi. Structure and orientation of water molecules at model hydrophobic surfaces with curvature: From graphene sheets to carbon nanotubes and fullerenes. *Chemical Physics*, 388(1-3):47–56, 2011.
- [4] Alessio Alexiadis and Stavros Kassinos. The density of water in carbon nanotubes. *Chemical Engineering Science*, 63(8):2047–2056, 2008.
- [5] Alessio Alexiadis and Stavros Kassinos. Molecular simulation of water in carbon nanotubes. *Chemical reviews*, 108(12):5014–5034, 2008.
- [6] Alessio Alexiadis and Stavros Kassinos. Self-diffusivity, hydrogen bonding and density of different water models in carbon nanotubes. *Molecular Simulation*, 34(7):671–678, 2008.
- [7] G Algara-Siller, O Lehtinen, FC Wang, RR Nair, U Kaiser, HA Wu, AK Geim, and IV Grigorieva. Square ice in graphene nanocapillaries. *Nature*, 519(7544):443, 2015.
- [8] Jeetu S. Babu and Sarith P. Sathian. The role of activation energy and reduced viscosity on the enhancement of water flow through carbon nanotubes. *The Journal of Chemical Physics*, 134(19):194509, 2011.

BIBLIOGRAFÍA

- [9] Brad A Bauer, Shuching Ou, Sandeep Patel, and Karthik Siva. Dynamics and energetics of hydrophobically confined water. *Physical Review E*, 85(5):051506, 2012.
- [10] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, and J. Hermans. Interaction Models for Water in Relation to Protein Hydration. In Bernard Pullman, editor, *Intermolecular Forces*, volume 14 of *The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry*, pages 331–342. Springer Netherlands, 1981.
- [11] Stefano Bernardi, BD Todd, and Debra J Searles. Thermostating highly confined fluids. *The Journal of chemical physics*, 132(24):244706, 2010.
- [12] Douwe Jan Bonthuis, Klaus F Rinne, Kerstin Falk, C Nadir Kaplan, Dominik Horinek, A Nihat Berker, Lydéric Bocquet, and Roland R Netz. Theory and simulations of water flow through carbon nanotubes: prospects and pitfalls. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(18):184110, 2011.
- [13] Matthew K Borg and Jason M Reese. Multiscale simulation of enhanced water flow in nanotubes. *MRS Bulletin*, 42(4):294–299, 2017.
- [14] Giovanni Bussi, Davide Donadio, and Michele Parrinello. Canonical sampling through velocity rescaling. *The Journal of chemical physics*, 126(1):014101, 2007.
- [15] Vitaly V. Chaban, Victor V. Prezhdo, and Oleg V. Prezhdo. Confinement by carbon nanotubes drastically alters the boiling and critical behavior of water droplets. *ACS Nano*, 6(3):2766–2773, 2012. PMID: 22352413.
- [16] Sudip Chakraborty, Hemant Kumar, Chandan Dasgupta, and Prabal K. Maiti. Confined water: Structure, dynamics, and thermodynamics. *Accounts of Chemical Research*, 50(9):2139–2146, 2017. PMID: 28809537.
- [17] Martin Chaplin. Water structure and science, 2006.
- [18] Ben Corry. Designing carbon nanotube membranes for efficient water desalination. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(5):1427–1434, 2008.
- [19] Ben Corry. Designing carbon nanotube membranes for efficient water desalination. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(5):1427–1434, 2008. PMID: 18163610.

-
- [20] Zhongzhong Cui, Dechang Li, and Baohua Ji. Effect of curvature on the behaviors of confined water layers. *International Journal of Applied Mechanics*, 7(06):1550084, 2015.
- [21] Rasel Das, Md Eaqub Ali, Sharifah Bee Abd Hamid, Seeram Ramakrishna, and Zaira Zaman Chowdhury. Carbon nanotube membranes for water purification: a bright future in water desalination. *Desalination*, 336:97–109, 2014.
- [22] Pablo Montero de Hijes, Eduardo Sanz, Laurent Joly, Chantal Valeriani, and Frédéric Caupin. Viscosity and self-diffusion of supercooled and stretched water from molecular dynamics simulations. *arXiv preprint arXiv:1805.11957*, 2018.
- [23] François Detcheverry and Lydéric Bocquet. Thermal Fluctuations in Nanofluidic Transport. *Phys. Rev. Lett.*, 109(2):024501, 2012.
- [24] François Detcheverry and Lydéric Bocquet. Thermal fluctuations of hydrodynamic flows in nanochannels. *Phys. Rev. E*, 88(1):012106, jul 2013.
- [25] Burkhard Dünweg and Kurt Kremer. Molecular dynamics simulation of a polymer chain in solution. *The Journal of chemical physics*, 99(9):6983–6997, 1993.
- [26] A. Einstein. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Ann. Phys.*, 322(8):549–560, 1905.
- [27] Ulrich Essmann, Lalith Perera, Max L. Berkowitz, Tom Darden, Hsing Lee, and Lee G. Pedersen. A smooth particle mesh ewald method. *The Journal of Chemical Physics*, 103(19):8577–8593, 1995.
- [28] Kerstin Falk, Felix Sedlmeier, Laurent Joly, Roland R Netz, and Lydéric Bocquet. Molecular origin of fast water transport in carbon nanotube membranes: superlubricity versus curvature dependent friction. *Nano letters*, 10(10):4067–4073, 2010.
- [29] Li Fu, Samy Merabia, and Laurent Joly. Understanding Fast and Robust Thermo-osmotic Flows through Carbon Nanotube Membranes: Thermodynamics Meets Hydrodynamics. *J. Phys. Chem. Lett.*, 9(8):2086–2092, apr 2018.

BIBLIOGRAFÍA

- [30] P Gallo and M Rovere. Anomalous dynamics of confined water at low hydration. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(45):7625, 2003.
- [31] Ken Gethard, Ornthida Sae-Khow, and Somenath Mitra. Water desalination using carbon-nanotube-enhanced membrane distillation. *ACS applied materials & interfaces*, 3(2):110–114, 2010.
- [32] Nicolas Giovambattista, Peter J Rossky, and Pablo G Debenedetti. Effect of pressure on the phase behavior and structure of water confined between nanoscale hydrophobic and hydrophilic plates. *Physical Review E*, 73(4):041604, 2006.
- [33] Nicolas Giovambattista, Peter J Rossky, and Pablo G Debenedetti. Phase transitions induced by nanoconfinement in liquid water. *Physical review letters*, 102(5):050603, 2009.
- [34] Simon Gravelle, Christophe Ybert, Lydéric Bocquet, and Laurent Joly. Anomalous capillary filling and wettability reversal in nanochannels. *Phys. Rev. E*, 93(3):033123, mar 2016.
- [35] Emmanuel Guillaud, Laurent Joly, Dominique de Ligny, and Samy Merabia. Assessment of elastic models in supercooled water: A molecular dynamics study with the TIP4P/2005f force field. *J. Chem. Phys.*, 147(1):014504, 2017.
- [36] Christa Guse and Reinhard Hentschke. Simulation study of structural, transport, and thermodynamic properties of tip4p/2005 water in single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 116(2):751–762, 2012. PMID: 22171918.
- [37] John Happel and Howard Brenner. *Low Reynolds number hydrodynamics: with special applications to particulate media*, volume 1. Springer Science & Business Media, 2012.
- [38] Masanori Hashido, Akinori Kidera, and Mitsunori Ikeguchi. Water transport in aquaporins: Osmotic permeability matrix analysis of molecular dynamics simulations. *Biophysical Journal*, 93(2):373 – 385, 2007.
- [39] Jamal Hassan, G Diamantopoulos, Dirar Homouz, and George Papavasiliou. Water inside carbon nanotubes: Structure and dynamics. *Nanotechnology Reviews*, 5, 01 2016.
- [40] Berk Hess. Determining the shear viscosity of model liquids from molecular dynamics simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 116(1):209–217, 2002.

-
- [41] Berk Hess, Carsten Kutzner, David Van Der Spoel, and Erik Lindahl. Gromacs 4: algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation. *Journal of chemical theory and computation*, 4(3):435–447, 2008.
- [42] P. Hirunsit and P.B. Balbuena. Effects of confinement on water structure and dynamics:a molecular simulation study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(4):1709–1715, 2007.
- [43] Gerhard Hummer, Jayendran C Rasaiah, and Jerzy P Noworyta. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube. *Nature*, 414(6860):188, 2001.
- [44] William Humphrey, Andrew Dalke, and Klaus Schulten. Vmd: visual molecular dynamics. *Journal of molecular graphics*, 14(1):33–38, 1996.
- [45] L Joly, C Ybert, and L Bocquet. Probing the Nanohydrodynamics at Liquid-Solid Interfaces Using Thermal Motion. *Phys. Rev. Lett.*, 96(4):046101, feb 2006.
- [46] William L. Jorgensen, Jayaraman Chandrasekhar, Jeffry D. Madura, Roger W. Impey, and Michael L. Klein. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, 79(2):926–935, 1983.
- [47] William L Jorgensen and Julian Tirado-Rives. The opls [optimized potentials for liquid simulations] potential functions for proteins, energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin. *Journal of the American Chemical Society*, 110(6):1657–1666, 1988.
- [48] H. M. Köhler, R. J. Bordin, da Silva B. L., and C. M. Barbosa. Break-down of the stokes-einstein water transport through narrow hydrophobic nanotubes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19:12921–12927, 2017.
- [49] Mateus Henrique Köler and Leandro Barros da Silva. Size effects and the role of density on the viscosity of water confined in carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 645:38 – 41, 2016.
- [50] Kenichiro Koga, GT Gao, Hideki Tanaka, and Xiao Cheng Zeng. Formation of ordered ice nanotubes inside carbon nanotubes. *Nature*, 412(6849):802, 2001.
- [51] Alexander I Kolesnikov, Jean-Marc Zanotti, Chun-Keung Loong, Pappannan Thiagarajan, Alexander P Moravsky, Raouf O Loutfy, and

BIBLIOGRAFÍA

- Christian J Burnham. Anomalously soft dynamics of water in a nanotube: a revelation of nanoscale confinement. *Physical review letters*, 93(3):035503, 2004.
- [52] Leandro B Krott and Marcia C Barbosa. Anomalies in a waterlike model confined between plates. *The Journal of chemical physics*, 138(8):084505, 2013.
- [53] Pradeep Kumar, Sergey V Buldyrev, Francis W Starr, Nicolas Giovambattista, and H Eugene Stanley. Thermodynamics, structure, and dynamics of water confined between hydrophobic plates. *Physical Review E*, 72(5):051503, 2005.
- [54] R Kumar, JR Schmidt, and JL Skinner. Hydrogen bonding definitions and dynamics in liquid water. *The Journal of chemical physics*, 126(20):05B611, 2007.
- [55] Sridhar Kumar Kannam, B. D. Todd, J. S. Hansen, and Peter J. Davis. Slip length of water on graphene: Limitations of non-equilibrium molecular dynamics simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 136(2):024705, 2012.
- [56] Eric Lauga and Todd M. Squires. Brownian motion near a partial-slip boundary: A local probe of the no-slip condition. *Phys. Fluids*, 17(10):103102, 2005.
- [57] Tai-De Li, Jianping Gao, Robert Szoszkiewicz, Uzi Landman, and Elisa Riedo. Structured and viscous water in subnanometer gaps. *Phys. Rev. B*, 75:115415, Mar 2007.
- [58] Zixian Li, Andre Luis Branco de Barros, Daniel Cristian Ferreira Soares, Sara Nicole Moss, and Laleh Alisaraie. Functionalized single-walled carbon nanotubes: cellular uptake, biodistribution and applications in drug delivery. *International Journal of Pharmaceutics*, 524(1):41 – 54, 2017.
- [59] L. Liu and G. N. Patey. Simulated conduction rates of water through a (6,6) carbon nanotube strongly depend on bulk properties of the model employed. *J. Chem. Phys.*, 144(18):184502, 2016.
- [60] L Liu and GN Patey. Simulations of water transport through carbon nanotubes: how different water models influence the conduction rate. *The Journal of chemical physics*, 141(18):18C518, 2014.

-
- [61] Xin Liu, Xiulian Pan, Shanmin Zhang, Xiuwen Han, and Xinhe Bao. Diffusion of water inside carbon nanotubes studied by pulsed field gradient nmr spectroscopy. *Langmuir*, 30(27):8036–8045, 2014.
- [62] Yutaka Maniwa, Hiromichi Kataura, Masatoshi Abe, Akiko Udaka, Shinzo Suzuki, Yohji Achiba, Hiroshi Kira, Kazuyuki Matsuda, Hiroaki Kadowaki, and Yutaka Okabe. Ordered water inside carbon nanotubes: formation of pentagonal to octagonal ice-nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 401(4):534 – 538, 2005.
- [63] Jordi Martí, Carles Calero, and Giancarlo Franzese. Structure and dynamics of water at carbon-based interfaces. *Entropy*, 19(3):135, 2017.
- [64] Lingjie Meng, Xiaoke Zhang, Qinghua Lu, Zhaofu Fei, and Paul J. Dyson. Single walled carbon nanotubes as drug delivery vehicles: Targeting doxorubicin to tumors. *Biomaterials*, 33(6):1689 – 1698, 2012.
- [65] Hamid Mosaddeghi, Saman Alavi, M. H. Kowsari, and Bijan Najafi. Simulations of structural and dynamic anisotropy in nano-confined water between parallel graphite plates. *The Journal of Chemical Physics*, 137(18):184703, 2012.
- [66] Ian Moskowitz, Mark A Snyder, and Jeetain Mittal. Water transport through functionalized nanotubes with tunable hydrophobicity. *The Journal of chemical physics*, 141(18):18C532, 2014.
- [67] Yoshimichi Nakamura and Takahisa Ohno. Structure of water confined inside carbon nanotubes and water models. *Materials Chemistry and Physics*, 132(2-3):682–687, 2012.
- [68] P. Pugliese, M. M. Conde, M. Rovere, and P. Gallo. Freezing temperatures, ice nanotubes structures, and proton ordering of tip4p/ice water inside single wall carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 121(45):10371–10381, 2017. PMID: 29040802.
- [69] Jayendran C Rasaiah, Shekhar Garde, and Gerhard Hummer. Water in nonpolar confinement: from nanotubes to proteins and beyond. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 59:713–740, 2008.
- [70] Pengyu Ren and Jay W. Ponder. Polarizable atomic multipole water model for molecular mechanics simulation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(24):5933–5947, 2003.

BIBLIOGRAFÍA

- [71] E. Sanz, C. Vega, J. L. F. Abascal, and L. G. MacDowell. Phase diagram of water from computer simulation. *Phys. Rev. Lett.*, 92:255701, Jun 2004.
- [72] A Saugey, L Joly, C Ybert, J L Barrat, and L Bocquet. Diffusion in pores and its dependence on boundary conditions. *J. Phys. Condens. Matter*, 17(49):S4075–S4090, 2005.
- [73] Pauline Simonnin, Benoît Noetinger, Carlos Nieto-Draghi, Virginie Marry, and Benjamin Rotenberg. Diffusion under Confinement: Hydrodynamic Finite-Size Effects in Simulation. *J. Chem. Theory Comput.*, 13(6):2881–2889, 2017.
- [74] A. Striolo, A. A. Chialvo, K. E. Gubbins, and P. T. Cummings. Water in carbon nanotubes: Adsorption isotherms and thermodynamic properties from molecular simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 122(23):234712, 2005.
- [75] Emad Tajkhorshid, Peter Nollert, Morten Ø. Jensen, Larry J. W. Miercke, Joseph O’Connell, Robert M. Stroud, and Klaus Schulten. Control of the selectivity of the aquaporin water channel family by global orientational tuning. *Science*, 296(5567):525–530, 2002.
- [76] Daisuke Takaiwa, Itaru Hatano, Kenichiro Koga, and Hideki Tanaka. Phase diagram of water in carbon nanotubes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(1):39–43, 2008.
- [77] Jiabo Tao, Xianyu Song, Wei Chen, Shuangliang Zhao, and Honglai Liu. Thermostat effect on water transport dynamics across cnt membranes. *Molecular Simulation*, pages 1–7, 2018.
- [78] Sami Tazi, Alexandru Boțan, Mathieu Salanne, Virginie Marry, Pierre Turq, and Benjamin Rotenberg. Diffusion coefficient and shear viscosity of rigid water models. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(28):284117, 2012.
- [79] Ioannis N. Tsimpanogiannis, Othonas A. Moulτος, Luís F. M. Franco, Marcelle B. de M. Spera, Máté Erdős, and Ioannis G. Economou. Self-diffusion coefficient of bulk and confined water: a critical review of classical molecular simulation studies. *Molecular Simulation*, 0(0):1–29, 2018.
- [80] Sandeep Kumar Vashist, Dan Zheng, Giorgia Pastorin, Khalid Al-Rubeaan, John H.T. Luong, and Fwu-Shan Sheu. Delivery of drugs

- and biomolecules using carbon nanotubes. *Carbon*, 49(13):4077 – 4097, 2011.
- [81] Martin Vögele and Gerhard Hummer. Divergent diffusion coefficients in simulations of fluids and lipid membranes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 120(33):8722–8732, 2016.
- [82] Aparna Waghe, Jayendran C Rasaiah, and Gerhard Hummer. Filling and emptying kinetics of carbon nanotubes in water. *The Journal of chemical physics*, 117(23):10789–10795, 2002.
- [83] Thierry O. Wambo, Roberto A. Rodriguez, and Liao Y. Chen. Computing osmotic permeabilities of aquaporins aqp4, aqp5, and glpf from near-equilibrium simulations. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, 1859(8):1310 – 1316, 2017.
- [84] Yunhui Wang, Zhongjin He, Krishna M. Gupta, Qi Shi, and Ruifeng Lu. Molecular dynamics study on water desalination through functionalized nanoporous graphene. *Carbon*, 116:120 – 127, 2017.
- [85] In-Chul Yeh and Gerhard Hummer. System-size dependence of diffusion coefficients and viscosities from molecular dynamics simulations with periodic boundary conditions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(40):15873–15879, 2004.
- [86] Ronen Zangi. Water confined to a slab geometry: a review of recent computer simulation studies. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(45):S5371, 2004.
- [87] Ronen Zangi and Alan E Mark. Bilayer ice and alternate liquid phases of confined water. *The Journal of chemical physics*, 119(3):1694–1700, 2003.
- [88] Ronen Zangi and Alan E Mark. Monolayer ice. *Physical review letters*, 91(2):025502, 2003.
- [89] Yi Zhang, Yuhong Bai, and Bing Yan. Functionalized carbon nanotubes for potential medicinal applications. *Drug Discovery Today*, 15(11):428 – 435, 2010.
- [90] Yong-gang Zheng, Hong-fei Ye, Zhong-qiang Zhang, and Hong-wu Zhang. Water diffusion inside carbon nanotubes: mutual effects of surface and confinement. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(2):964–971, 2012.

BIBLIOGRAFÍA

Propiedades estructurales y dinámicas del agua en condiciones de ultra-confinamiento

6.1. Resumen

En este trabajo hemos llevado a cabo simulaciones de dinámica molecular de agua TIP4P/2005 nano-confinada entre placas paralelas e hidrofóbicas así como en un nanotubo (10,10). Estudiamos las propiedades dinámicas y estructurales de cada sistema. Analizando difusión, los enlaces de hidrógeno, los perfiles de densidad y la viscosidad, proponemos una explicación al comportamiento del agua en un confinamiento extremo. Observamos cómo la estructura y las propiedades del agua bulk desaparecen para dar lugar a un ordenamiento de las moléculas de agua que, en ocasiones, produce la cristalización.

6.2. Introducción

El estudio de las propiedades de transporte se ha convertido en un tema de gran interés durante la última década debido a sus posibles aplicaciones en canales celulares [17, 38, 41], entrega de fármacos [29, 33, 40, 44], y en la industria para la desalinización de agua [9, 10, 11, 14, 42]. Sorprendentemente, cuando está nano-confinada, el agua presenta nuevas propiedades físicas diferentes al agua bulk, las cuales aún no se han comprendido totalmente [3, 24, 39].

Como se ha demostrado en el capítulo anterior, el agua nano-confinada es muy difícil de caracterizar experimentalmente [26, 30, 31], siendo la simulación molecular y las aproximaciones teóricas las herramientas que más se están empleando con este propósito [7, 20, 28, 34, 37]. Sin embargo aún

queda mucho trabajo para que exista un consenso entre los cálculos numéricos [5] y los experimentos [18] acerca del comportamiento del agua en estas condiciones.

De igual manera que en el capítulo anterior donde se explicaron las propiedades del agua confinada en sistemas nanométricos, en este capítulo se utilizará también el modelo de agua TIP4P/2005 desarrollado por Abascal y Vega [2]. En este caso, los sistemas en los que se confina agua tendrán un tamaño comprendido entre unos pocos Angstroms y 1.3 nm. Nuestro trabajo tiene como objetivo explicar la estructura y las propiedades de transporte del agua TIP4P/2005 en ultra-confinamiento. A fin de comprender el comportamiento del agua cuando el confinamiento consiste en unos pocos diámetros moleculares.

Como en el capítulo anterior, analizamos, mediante dinámica molecular, agua confinada dentro de sistemas muy pequeños (confinamientos 2D y 1D) a diferentes temperaturas utilizando el modelo de agua TIP4P/2005 y el force-field OPLS-AA [23] para simular las estructuras de carbono. El enfoque principal de este trabajo es estudiar el efecto que tiene el confinamiento (paredes paralelas rígidas de carbono hidrófobas y un nanotubo de carbono) sobre la estructura y las propiedades de transporte del agua mediante simulaciones por ordenador. Observamos que, en estas nano-escalas, aparecieron efectos como el ordenamiento del agua o un aumento inesperado en la constante de difusión. Este trabajo, pretende arrojar algo de luz en la comprensión del comportamiento del agua en confinamientos extremos a temperaturas bajas así como temperatura ambiente para ser útil en procesos industriales o biológicos.

6.3. Detalles de simulación

En este trabajo, hemos realizado simulaciones NVT utilizando el paquete de dinámica molecular GROMACS 2016.4 [19] de agua confinada en dos geometrías: entre dos placas paralelas hidrofóbicas (W) y en un nanotubo (CNT). Hemos estudiado el mismo rango de temperaturas que en el estudio previo, desde 243 K hasta 298 K.

Fijamos el paso de tiempo en 1 fs y simulamos cada temperatura 50 ns. Para mantener la temperatura constante, utilizamos el termostato v-rescale [8] con un tiempo de relajación de 1 ps.

Las moléculas de agua se han simulado con el ya mencionado TIP4P/2005 [2], la interacción agua-pared es la misma que se utilizó en el capítulo anterior, ($\epsilon_{co}^h = 0.270$ kJ/mol). Hemos truncado el potencial de Lennard-Jones (LJ) a 9.5 Å, añadiendo las correcciones de largo alcance a 9.5 Å. Las in-

teracciones electrostáticas se han simulado utilizando el método de Particle Mesh Ewald (PME) con el corte en el espacio real a 9.5 \AA . [13] La figura 6.1 muestra los sistemas (cuatro tipo W y uno tipo CNT) que se han utilizado para estudiar el agua ultraconfinada.

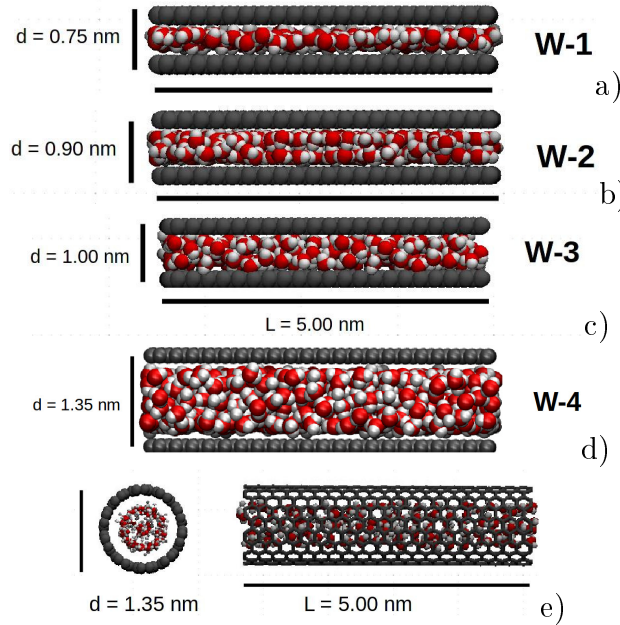


Figura 6.1: Representaciones de las nano-estructuras, hechas de átomos de carbono (gris) con moléculas de agua confinadas en su interior. a), b), c) y d) muestran el confinamiento planar con distancias de 0.75 nm (W-1), 0.90 nm (W-2), 1.00 nm (W-3) y 1.35 nm (W-4) entre las paredes respectivamente. La figura e): vista frontal y lateral del nanotubo (10,10) estudiado en este trabajo. Este nanotubo tiene un diámetro de 1.35 nm y una longitud de 5.00 nm.

Hemos utilizado, como en el caso anterior, el programa Visual Molecular Dynamics [21] para preparar cada uno de los sistemas mostrados en la figura 6.1. En el caso de las placas paralelas, a pesar de que las condiciones de contorno periódicas se aplican en todas las direcciones, en las configuraciones de las placas, la interacción entre el sistema y sus réplicas se permite a lo largo de las direcciones X e Y, ya que las interacciones a lo largo de Z se evitan trabajando con tamaños de caja de simulación muy grandes. Sin embargo, en el caso del nanotubo, las interacciones a lo largo de la dirección Z están permitidas, mientras que en X y en Y no.

Las dimensiones del sistema utilizadas en este trabajo y el número

6. Propiedades estructurales y dinámicas del agua en condiciones de ultra-confinamiento

Sistema	d (nm)	L_{Box} (nm)	N_C	N_w
W-1	0.75	5	1008	273
W-2	0.90	5	1008	387
W-3	1.00	5	1008	391
W-4	1.35	5	1008	860

Sistema	d (nm)	L_{Box} (nm)	N_C	N_w	(n,m)
CNT	1.35	5.22	840	141	(10,10)

Cuadro 6.1: Panel superior: Detalles para el confinamiento tipo W: distancia entre las placas **d (nm)**, longitud de las placas (correspondiente al límite de la caja de simulación L_{Box}), número de átomos de carbono por pared N_C , y número de moléculas de agua N_w . Panel inferior: Detalles para el confinamiento tipo CNT: diámetro del nanotubo **d (nm)**, longitud (correspondiente al tamaño de la caja de simulación) L_{Box} , número de moléculas de agua N_w , número de átomos de carbono del nanotubo N_C y quiralidad **(n,m)**.

de moléculas de agua confinadas se recogen en la tabla 6.1. En el caso del nanotubo, la geometría de la red de grafeno y del vector quiral determinan los parámetros estructurales como el diámetro, la celda unidad o el número de átomos de carbono [35]. El diámetro del nanotubo se calcula mediante [4]:

$$d = \frac{|\vec{c}|}{\pi} = \frac{a_0}{\pi} \sqrt{n_1^2 + n_1 n_2 + n_2^2} \quad (6.1)$$

Donde c (que depende de los números enteros (n_1 y n_2)) es el vector quiral y define un tipo de nanotubo. Calculamos la densidad como el número de moléculas dividido por el volumen en el que están confinadas en N_w/V , (siendo V el volumen entre las dos paredes o en el interior del nanotubo). Este volumen se ha calculado teniendo en cuenta la aproximación realizada en el capítulo anterior donde se tenía en cuenta la distancia efectiva (d_{eff}).

Una vez llevadas a cabo las simulaciones, evaluamos las características del agua confinada, como el perfil de densidad, los enlaces de hidrógeno y el coeficiente de difusión.

Para dar una explicación molecular del comportamiento del agua en confinamiento, hemos analizado el número promedio de enlaces de hidrógeno (HB) que se forman por molécula considerando la distancia del enlace de hidrógeno y el ángulo necesario para enlazar dos moléculas de agua $d \approx 0.28$ nm y $\widehat{OH} = 109,4^\circ$ utilizados por Kumar y colaboradores [27]. Para calcular el coeficiente de difusión (D) para cada sistema estudiado seguimos la ecuación 6.2 para 1 y 2 dimensiones, donde D está relacionado con el desplazamiento cuadrático medio de las partículas.

$$D = \frac{\langle |r(t_0 + t) - r(t_0)|^2 \rangle}{2dt} \quad (6.2)$$

Donde “d” es 1 cuando el agua difunde en una dimensión (CNT) y 2 cuando la difusión tiene lugar a lo largo de dos dimensiones (W).

6.4. Resultados

6.4.1. Perfiles de densidad

En la figura 6.2, se calculó el perfil de densidad de cada sistema. Se puede observar cómo, a este nivel de confinamiento nunca se alcanza la estructura de bulk.

En el panel a) se muestra el sistema más confinado (W-1). Dos máximos claros en la densidad muestran la disposición del agua en dos capas ordenadas. Este fenómeno se observa también en la figura 6.2-b (W-2), donde estos picos son más pronunciados alcanzando un valor máximo de 4 g/cm³. En esta estructura (W-2), también se observa un mínimo en el centro de la estructura de 0 g/cm³ lo que sugiere que las moléculas de agua tienen el espacio perfecto para formar planos a bajas temperaturas (figura 6.2-b).

Aumentando simplemente 0.1 nm la distancia entre las paredes de la figura 6.2-b (W-2) a la figura 6.2-c (W-3), los planos perfectos desaparecen y el agua, aparentemente no está tan estructurada como en el caso del W-2 a las temperaturas más bajas. Se puede observar cómo aparecen dos hombros pequeños cerca del centro de la configuración.

En este caso, el agua está tratando de moverse y las moléculas pueden difundir más. La estructura laminar se ha roto, pero las moléculas todavía están formando enlaces de hidrógeno. En la figura 6.2-d se representa el sistema W-4 (d = 1.35 nm), en el cual se observa cómo al aumentar la distancia entre las paredes el sistema tiende a recuperar la densidad de bulk en el centro de la estructura. Este efecto también se observó en la figura 6.2-e, donde el agua está confinada en el CNT.

Debido a la estructura cilíndrica, el agua no puede ordenarse en planos, sino que se agrega formando “nanotubos de agua” y en el interior de éstos cadenas. Esto da lugar a dos perfiles diferentes que corresponden al nanotubo de agua externo (en contacto con la pared) y un hilo de agua interno ubicado en el centro del tubo. Este fenómeno fue observado en trabajos anteriores [15, 16, 25] en perfecto acuerdo con este estudio.

El confinamiento obliga al agua a adoptar la configuración más cómoda. Esto significa que aunque el efecto térmico haga que el agua se mueva, hay

6. Propiedades estructurales y dinámicas del agua en condiciones de ultra-confinamiento

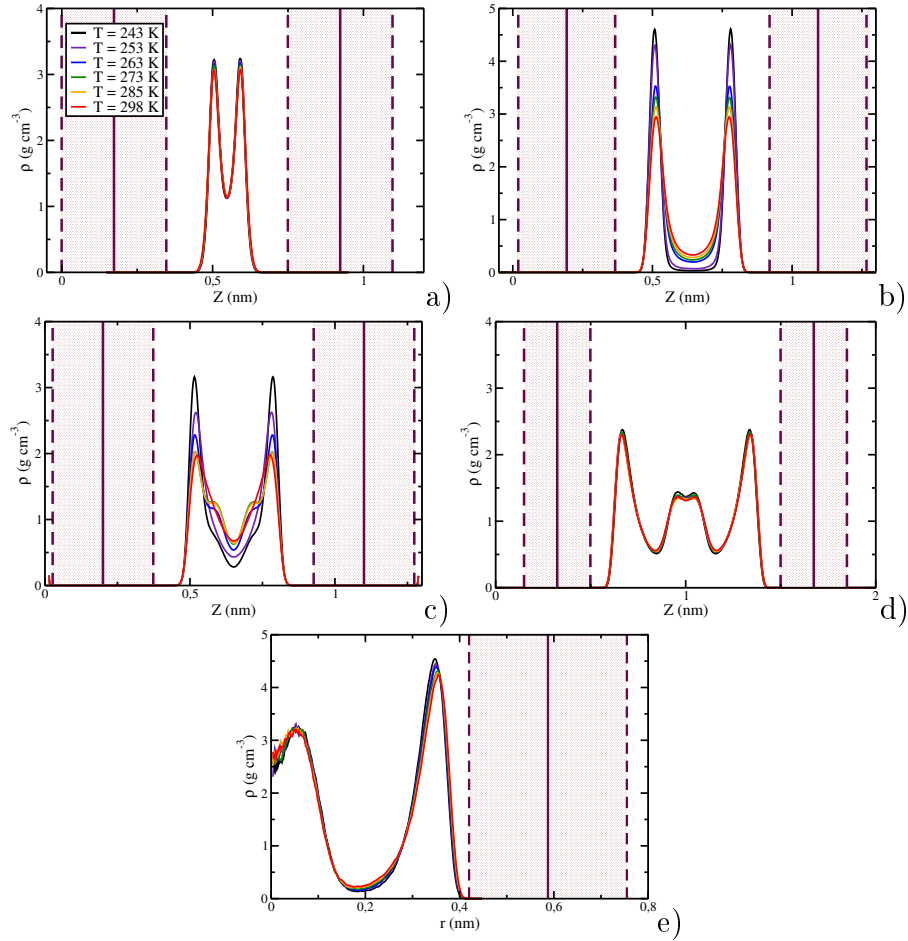


Figura 6.2: Perfiles de densidad obtenidos para agua confinada entre dos placas paralelas rígidas e hidrofóbicas para W-1 ($d = 0.75$ nm) (a), W-2 ($d = 0.90$ nm) (b), W-3 ($d = 1.00$ nm) (c) y W-4 ($d = 1.35$ nm) (e). El perfil de densidad del agua en el nanotubo ($d = 1.35$ nm) se presenta en el panel-e.

un efecto competitivo entre la difusión y los enlaces de hidrógeno, los cuales evitan que el agua fluya.

6.4.2. Enlaces de Hidrógeno

También se estudiaron los enlaces de hidrógeno formados por molécula. De manera similar, nunca se alcanzan las condiciones de bulk y los enlaces de hidrógeno por molécula nunca alcanzan un valor de 1.8, como se puede encontrar en bulk.[22, 27, 45]

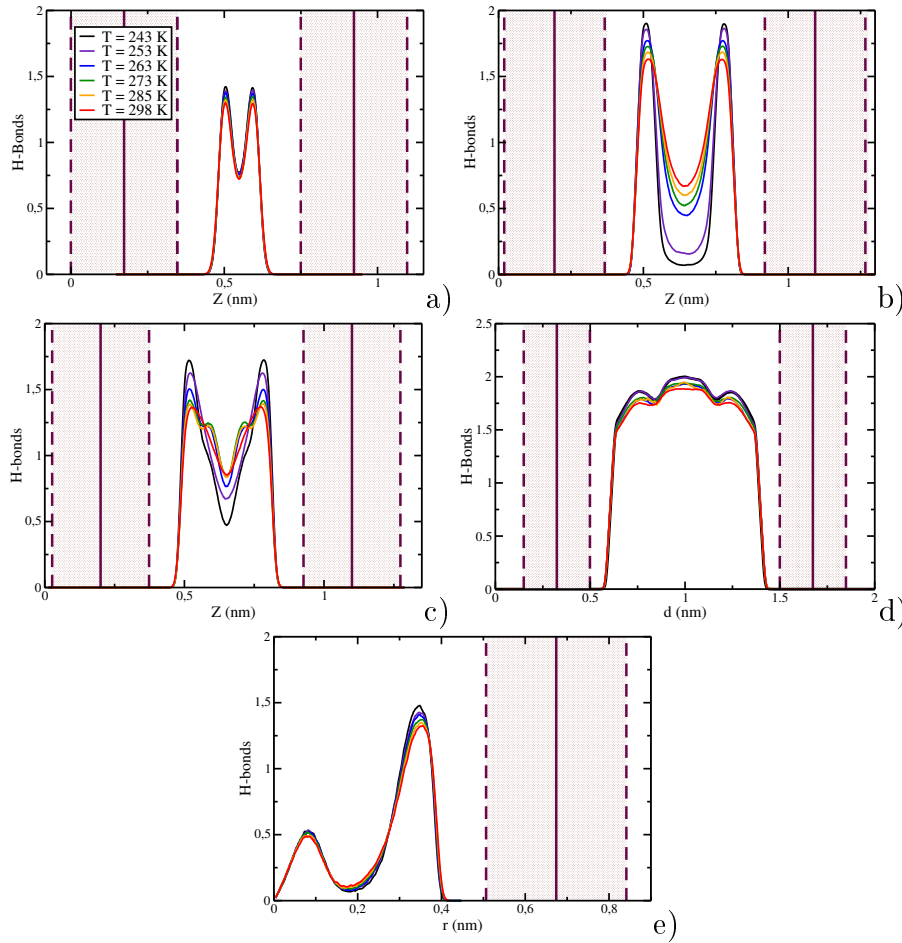


Figura 6.3: Número de enlaces de hidrógeno por molécula calculados para agua confinada entre placas paralelas rígidas separadas $d = 0.75$ nm (W-1) (a), $d = 0.90$ nm (W-2) (b) y $d = 1.00$ nm (W-3) (c) y $d = 1.35$ nm (W-4) (d). El panel (e) muestra los enlaces de hidrógeno obtenidos para el agua confinada en el nanotubo (10,10) calculados desde el centro del mismo.

En la figura 6.3-a, el perfil de enlaces de hidrógeno del sistema W-1 se representó mostrando dos máximos correspondientes a cada capa de agua. El mismo comportamiento se observó en la figura 6.3-b para el sistema W-2, así como una fuerte disminución entre los dos máximos causada por la falta de moléculas de agua en el centro de la estructura. En este caso hay también un efecto muy claro con la temperatura: al bajar la temperatura, el número de enlaces de hidrógeno disminuye en la parte central entre las láminas y aumenta cerca de las paredes.

6. Propiedades estructurales y dinámicas del agua en condiciones de ultra-confinamiento

En el sistema W-3 mostrado en el panel 6.3-c, los máximos también se observan cerca de las paredes. En comparación con la figura anterior (panel-b), la disminución en el número de enlaces de hidrógeno en el centro no es tan pronunciada porque los planos perfectos se rompen y las moléculas de agua pueden difundir entre ambas capas de agua.

Finalmente, el perfil de enlaces de hidrógeno calculado para el agua confinada en los sistemas W-4 y CNT se muestran en las figuras 6.3-d y 6.3-e respectivamente. A pesar de que el grado de confinamiento en ambos sistemas es similar ($d = 1.35$ nm), el comportamiento es diferente. En la figura 6.3-d, se observa cómo el sistema tiende a recuperar el número de enlaces de hidrógeno del bulk en el centro de la estructura. Por otro lado, en el caso del nanotubo (10,10), se puede apreciar que hay dos perfiles de enlaces de hidrógeno diferentes, correspondientes a la cadena de agua interna (de 0 a 0.2 nm) y al nanotubo exterior formado por moléculas de agua (de 0.3 nm a 0.4 nm). Nuestros resultados sugieren que hay dos perfiles diferentes de enlaces de hidrógeno (como sucede con los perfiles de densidad) en función del tipo de estructura formada. Es sorprendente que el número de enlaces de hidrógeno formados sea menor que el observado en nanotubos más grandes, aunque el agua en el CNT esté considerablemente más organizada. También se observó que sólo se forman 0.5 enlaces de hidrógeno como promedio por molécula en la cadena interna (un hilo de una molécula), mientras que en la capa de agua externa encontramos más de uno.

6.4.3. Coeficiente de difusión

Siguiendo el mismo esquema que en el capítulo anterior, hemos calculado el coeficiente de difusión para cada uno de los sistemas presentados en la tabla 6.1.

En la figura 6.4 presentamos el coeficiente de difusión calculado en el rango de temperaturas 243 K - T298 K. Se observó cómo para el sistema W-1 ($d = 0.75$ nm), representado en cuadrados verdes, la difusión a lo largo de los ejes donde no hay confinamiento es casi cero para cualquier temperatura. Este comportamiento concuerda con la gran estructuración que presentan las moléculas de agua tanto en el perfil de densidad como en los enlaces de hidrógeno.

En el sistema W-2 (cuadrados rojos) a las temperaturas más bajas (243 K - 253 K), se observó el mismo comportamiento que el W-1 donde el agua apenas difunde. A temperaturas superiores a 253 K presenta una difusión menor que el bulk (línea negra).

Aumentando el tamaño sólo 1 Å con respecto al W-2, estudiamos el sistema W-3 ($d = 1$ nm), representado en cuadrados de color azul. Nuestros

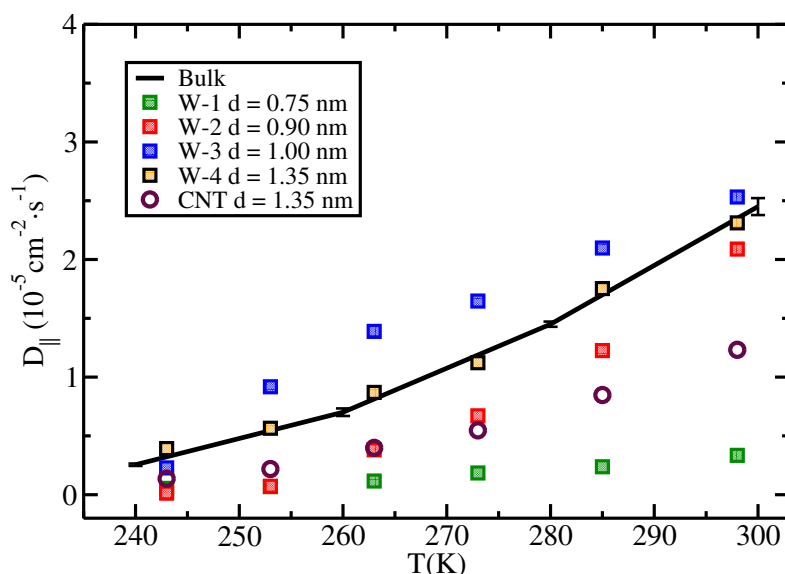


Figura 6.4: Coeficiente de difusión del agua en el nanotubo (10,10) y confinada entre láminas paralelas con unas distancias pared-pared de 0.75 nm (W-1, cuadrados verdes), 0.90 nm (W-2, cuadrados rojos), 1.00 nm (W-3, cuadrados azules) y 1.35 nm (W-4, cuadrados naranjas). La línea negra representa la difusión en bulk.

resultados indican que la difusión en este sistema es mayor que en el bulk para cualquier temperatura. También vimos cómo en las figuras 6.2 y 6.3 donde se presentan los perfiles de densidad y de enlaces de hidrógeno, las diferencias con respecto al sistema W-2 son notables a pesar de que el confinamiento es prácticamente igual. Es posible que este incremento anómalo de la difusión para este sistema (W-3) con respecto a los sistemas anteriores, se deba a que el sistema presenta un tamaño de confinamiento óptimo en el cual el agua disponga del espacio suficiente para no formar láminas perfectamente ordenadas (baja difusión) y el sistema tampoco se comportaría como el bulk.

Por último estudiamos la difusión en los sistemas W-4 (cuadrados naranjas) y CNT (círculos morados). Ambos presentan un menor confinamiento que el sistema W-2, es decir, la distancia entre las paredes es mayor. En este caso, al aumentar la distancia con respecto al sistema W-2 la difusión pierde su crecimiento monótonico y se recupera, para el caso del W-4 los valores de difusión de bulk. Esto concuerda con la aparición de las regiones de bulk en el centro de los perfiles de densidad y de los enlaces de hidrógeno.

En el caso del CNT, a pesar de tener exactamente el mismo diámetro que el sistema W-4 ($d = 1.35$ nm), la difusión es menor. La hipótesis que se

ofrece con nuestros resultados es que la curvatura del nanotubo induce a las moléculas de agua a formar un nanotubo de agua interno con una cadena de moléculas de agua en el interior de éste. Para el caso del nanotubo, todas sus moléculas están organizadas y la estructura de bulk nunca se recupera provocando que la difusión sea menor que la observada en el sistema W-4. De modo que la curvatura influye negativamente en la difusión para este nivel de confinamiento.

6.5. Viscosidad

Para describir el comportamiento del agua confinada en estos sistemas, calculamos la viscosidad utilizando la ecuación de Stokes-Einstein desarrollada por Simonnin y colaboradores [36]:

$$\eta_{SE} \approx \frac{k_B T}{3\pi\sigma_h \langle D_{\parallel} \rangle} \left[1 + \frac{3}{8} \frac{\sigma_h}{d} \ln \left(\frac{2d}{\sigma_h} \right) \right], \quad (6.3)$$

Donde σ_h es el diámetro hidrodinámico [12] que depende de la temperatura, D_{\parallel} es el coeficiente de difusión a lo largo de la dirección no confinada (calculado en el apartado anterior) y d es la distancia entre las paredes o el diámetro del nanotubo.

En la figura 6.5 se presenta la viscosidad calculada para agua confinada en estos sistemas. Se observó que la expresión de Stokes-Einstein se puede utilizar para calcular la viscosidad en sistemas sub-continuos independientemente de la geometría.

Para W-1 ($d = 0.75$ nm) y W-2 ($d = 0.90$ nm) la viscosidad difiere notablemente de la de bulk. Para ambos confinamientos, las moléculas de agua forman capas estructuradas entre las paredes de grafeno. En estos sistemas, la difusión es casi cero y los valores de viscosidad son casi un orden de magnitud superiores a los de bulk a bajas temperaturas.

Con este análisis, también se observa que al aumentar 1 Å la distancia entre las paredes desde W-2 ($d = 0.90$ nm) a W-3 ($d = 1.00$ nm), la viscosidad disminuye por debajo de bulk. Uno podría pensar que este fenómeno es causado por la disminución del nivel de confinamiento hasta que hay suficiente espacio para que las moléculas comiencen a difundir.

Aunque a bajas temperaturas las capas ordenadas también se forman, a temperaturas más altas, las moléculas de agua intentan moverse rompiendo y formando enlaces de hidrógeno.

Finalmente, también se calculó la viscosidad para los sistemas más amplios W-4 y CNT, lo que demuestra que, aunque el confinamiento en ambos sistemas es similar, la viscosidad difiere, como en el caso de la difusión

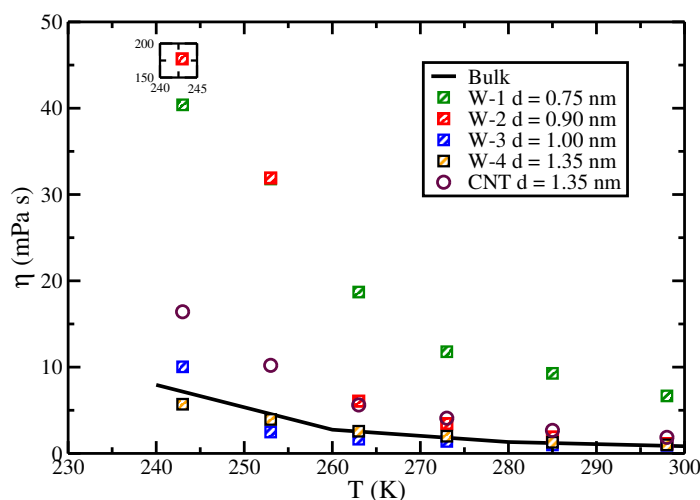


Figura 6.5: Viscosidad calculada para agua confinada en función de la temperatura. La línea negra indica la viscosidad de bulk, las paredes paralelas se representan con cuadrados y en círculos se representa la viscosidad del agua dentro de un nanotubo de carbono. El sistema W-1 se presenta en verde, W-2 se muestra en cuadrados rojos, W-3 se muestra en azul y los cuadrados naranjas indican el sistema W-4.

(Fig. 6.4) bastante, probablemente debido a las diferentes configuraciones que adopta el agua en tales geometrías. Mientras que en el CNT, el agua difunde más lentamente que el bulk y la viscosidad es mayor, para W-4 se observó que el coeficiente de difusión y la viscosidad de bulk se recuperan.

Resumen y conclusiones

En este trabajo se ha estudiado el comportamiento del agua TIP4P/2005 en condiciones de confinamiento extremo. Hemos utilizado paredes rígidas y un CNT (10,10) para investigar el confinamiento en 2-D y 1-D respectivamente. Se calcularon los perfiles de densidad, los enlaces de hidrógeno, el coeficiente de difusión y la viscosidad en un rango de temperaturas ($T = 243$ K - $T = 298$ K) para dar un nuevo aporte al estudio del agua confinada.

Con los datos obtenidos hasta ahora, las principales ideas extraídas de este capítulo serían las siguientes: Para los sistemas más confinados W-1 y W-2 ($d = 0.75$ nm y $d = 0.90$ nm respectivamente) el agua se ordena en láminas por encima del punto de fusión del modelo ($T = 253$ K) formando estructuras casi perfectas. A medida que aumenta el volumen del sistema, las

6. Propiedades estructurales y dinámicas del agua en condiciones de ultra-confinamiento

moléculas pueden difundir y los planos de hielo no se forman. Sin embargo, se adopta otro tipo de estructuras tales como cilindros o cadenas de agua (en CNT). Estas configuraciones también disminuyen la difusión. La mayor difusión se logra cuando las moléculas de agua no están en el sistema W-3 ($d = 1.00$ nm). En este sistema, las moléculas intentan formar dos capas cerca de las paredes y otra en el medio pero el espacio disponible no es suficiente para formar esta tercera capa.

En base a los resultados obtenidos, se deduce que cuando el confinamiento es entre planos, se alcanza un pico máximo de difusión a $d = 1$ nm, luego disminuye para alcanzar la difusión de bulk a $d = 1.35$ nm y el agua no difunde más que el bulk cuando esta distancia es mayor como se demostró en [1].

Sin embargo, cuando el agua está confinada en un cilindro, difunde más lentamente que el bulk en nanotubos estrechos, mientras que la difusión aumenta dentro de nanotubos anchos (20,20) [1] superando la difusión del agua bulk que se recupera en sistemas menos confinados (35,35) [1]. Estos fenómenos nos permiten concluir que el confinamiento extremo favorece la formación de capas de hielo en concordancia con estudios anteriores [6, 32, 43], la curvatura desempeña un papel clave en la difusión del agua, dificultándola a medida que aumenta el confinamiento y el orden y hace que, en el mismo nivel de confinamiento, el agua difunda más rápidamente en el confinamiento cilíndrico que en el planar.

Bibliografía

- [1] Zaragoza A., Gonzalez M.A., Lopez I., Canales M.A., Benavides A.L., Joly L., and Valeriani C. Effect of nanoconfinement on structural and transport properties of water. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2(0), 2019.
- [2] Jose LF Abascal and Carlos Vega. A general purpose model for the condensed phases of water: Tip4p/2005. *The Journal of chemical physics*, 123(23):234505, 2005.
- [3] Kumar Varoon Agrawal, Steven Shimizu, Lee W. Drahushuk, Daniel Kilcoyne, and Michael S. Strano. Observation of extreme phase transition temperatures of water confined inside isolated carbon nanotubes. *Nature Nanotechnology*, 12:267 EP –, Nov 2016. Article.
- [4] A Alexiadis. A. alexiadis and s. kassinis, chem. rev. 108, 5014 (2008). *Chem. Rev.*, 108:5014, 2008.
- [5] Alessio Alexiadis and Stavros Kassinos. Molecular simulation of water in carbon nanotubes. *Chemical reviews*, 108(12):5014–5034, 2008.
- [6] G Algara-Siller, O Lehtinen, FC Wang, RR Nair, U Kaiser, HA Wu, AK Geim, and IV Grigorieva. Square ice in graphene nanocapillaries. *Nature*, 519(7544):443, 2015.
- [7] PA Bonnaud, Q Ji, B Coasne, RJ-M Pellenq, and KJ Van Vliet. Thermodynamics of water confined in porous calcium-silicate-hydrates. *Langmuir*, 28(31):11422–11432, 2012.
- [8] Giovanni Bussi, Davide Donadio, and Michele Parrinello. Canonical sampling through velocity rescaling. *The Journal of chemical physics*, 126(1):014101, 2007.

BIBLIOGRAFÍA

- [9] Ben Corry. Designing carbon nanotube membranes for efficient water desalination. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(5):1427–1434, 2008.
- [10] Ben Corry. Designing carbon nanotube membranes for efficient water desalination. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(5):1427–1434, 2008. PMID: 18163610.
- [11] Rasel Das, Md Eaquab Ali, Sharifah Bee Abd Hamid, Seeram Ramakrishna, and Zaira Zaman Chowdhury. Carbon nanotube membranes for water purification: a bright future in water desalination. *Desalination*, 336:97–109, 2014.
- [12] Pablo Montero de Hijes, Eduardo Sanz, Laurent Joly, Chantal Valeriani, and Frédéric Caupin. Viscosity and self-diffusion of supercooled and stretched water from molecular dynamics simulations. *arXiv preprint arXiv:1805.11957*, 2018.
- [13] Ulrich Essmann, Lalith Perera, Max L. Berkowitz, Tom Darden, Hsing Lee, and Lee G. Pedersen. A smooth particle mesh ewald method. *The Journal of Chemical Physics*, 103(19):8577–8593, 1995.
- [14] Ken Gethard, Ornthida Sae-Khow, and Somenath Mitra. Water desalination using carbon-nanotube-enhanced membrane distillation. *ACS applied materials & interfaces*, 3(2):110–114, 2010.
- [15] MC Gordillo and J Marti. Hydrogen bond structure of liquid water confined in nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 329(5-6):341–345, 2000.
- [16] Itsuo Hanasaki and Akihiro Nakatani. Flow structure of water in carbon nanotubes: Poiseuille type or plug-like? *The Journal of chemical physics*, 124(14):144708, 2006.
- [17] Masanori Hashido, Akinori Kidera, and Mitsunori Ikeguchi. Water transport in aquaporins: Osmotic permeability matrix analysis of molecular dynamics simulations. *Biophysical Journal*, 93(2):373 – 385, 2007.
- [18] Jamal Hassan, G Diamantopoulos, Dirar Homouz, and George Papavasiliou. Water inside carbon nanotubes: Structure and dynamics. *Nanotechnology Reviews*, 5, 01 2016.
- [19] Berk Hess, Carsten Kutzner, David Van Der Spoel, and Erik Lindahl. Gromacs 4: algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation. *Journal of chemical theory and computation*, 4(3):435–447, 2008.

-
- [20] P. Hirunsit and P. B. Balbuena. Effects of confinement on water structure and dynamics: a molecular simulation study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(4):1709–1715, 2007.
- [21] William Humphrey, Andrew Dalke, and Klaus Schulten. Vmd: visual molecular dynamics. *Journal of molecular graphics*, 14(1):33–38, 1996.
- [22] William L Jorgensen and Jeffry D Madura. Temperature and size dependence for monte carlo simulations of tip4p water. *Molecular Physics*, 56(6):1381–1392, 1985.
- [23] William L Jorgensen and Julian Tirado-Rives. The oplis [optimized potentials for liquid simulations] potential functions for proteins, energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin. *Journal of the American Chemical Society*, 110(6):1657–1666, 1988.
- [24] Kenichiro Koga, GT Gao, Hideki Tanaka, and Xiao Cheng Zeng. Formation of ordered ice nanotubes inside carbon nanotubes. *Nature*, 412(6849):802, 2001.
- [25] H. M. Kohler, R. J. Bordin, da Silva B. L., and C. M. Barbosa. Break-down of the stokes–einstein water transport through narrow hydrophobic nanotubes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19:12921–12927, 2017.
- [26] Alexander I Kolesnikov, Jean-Marc Zanotti, Chun-Keung Loong, Pappannan Thiagarajan, Alexander P Moravsky, Raouf O Loutfy, and Christian J Burnham. Anomalous soft dynamics of water in a nanotube: a revelation of nanoscale confinement. *Physical review letters*, 93(3):035503, 2004.
- [27] R Kumar, JR Schmidt, and JL Skinner. Hydrogen bonding definitions and dynamics in liquid water. *The Journal of chemical physics*, 126(20):05B611, 2007.
- [28] Tai-De Li, Jianping Gao, Robert Szożkiewicz, Uzi Landman, and Elisa Riedo. Structured and viscous water in subnanometer gaps. *Phys. Rev. B*, 75:115415, Mar 2007.
- [29] Zixian Li, Andre Luis Branco de Barros, Daniel Cristian Ferreira Soares, Sara Nicole Moss, and Laleh Alisaraie. Functionalized single-walled carbon nanotubes: cellular uptake, biodistribution and applications in drug delivery. *International Journal of Pharmaceutics*, 524(1):41 – 54, 2017.

- [30] Xin Liu, Xiulian Pan, Shanmin Zhang, Xiuwen Han, and Xinhe Bao. Diffusion of water inside carbon nanotubes studied by pulsed field gradient nmr spectroscopy. *Langmuir*, 30(27):8036–8045, 2014.
- [31] Yutaka Maniwa, Hiromichi Kataura, Masatoshi Abe, Akiko Udaka, Shinzo Suzuki, Yohji Achiba, Hiroshi Kira, Kazuyuki Matsuda, Hiroaki Kadowaki, and Yutaka Okabe. Ordered water inside carbon nanotubes: formation of pentagonal to octagonal ice-nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 401(4):534 – 538, 2005.
- [32] Jordi Martí, Carles Calero, and Giancarlo Franzese. Structure and dynamics of water at carbon-based interfaces. *Entropy*, 19(3):135, 2017.
- [33] Lingjie Meng, Xiaoke Zhang, Qinghua Lu, Zhaofu Fei, and Paul J. Dyson. Single walled carbon nanotubes as drug delivery vehicles: Targeting doxorubicin to tumors. *Biomaterials*, 33(6):1689 – 1698, 2012.
- [34] Jayendran C Rasaiah, Shekhar Garde, and Gerhard Hummer. Water in nonpolar confinement: from nanotubes to proteins and beyond. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 59:713–740, 2008.
- [35] Stephanie Reich, Christian Thomsen, and Janina Maultzsch. *Carbon nanotubes: basic concepts and physical properties*. John Wiley & Sons, 2008.
- [36] Pauline Simonnin, Benoît Noetinger, Carlos Nieto-Draghi, Virginie Marry, and Benjamin Rotenberg. Diffusion under confinement: hydrodynamic finite-size effects in simulation. *Journal of chemical theory and computation*, 13(6):2881–2889, 2017.
- [37] A. Striolo, A. A. Chialvo, K. E. Gubbins, and P. T. Cummings. Water in carbon nanotubes: Adsorption isotherms and thermodynamic properties from molecular simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 122(23):234712, 2005.
- [38] Emad Tajkhorshid, Peter Nollert, Morten Ø. Jensen, Larry J. W. Miercke, Joseph O’Connell, Robert M. Stroud, and Klaus Schulten. Control of the selectivity of the aquaporin water channel family by global orientational tuning. *Science*, 296(5567):525–530, 2002.
- [39] Daisuke Takaiwa, Itaru Hatano, Kenichiro Koga, and Hideki Tanaka. Phase diagram of water in carbon nanotubes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(1):39–43, 2008.

- [40] Sandeep Kumar Vashist, Dan Zheng, Giorgia Pastorin, Khalid Al-Rubeaan, John H.T. Luong, and Fwu-Shan Sheu. Delivery of drugs and biomolecules using carbon nanotubes. *Carbon*, 49(13):4077 – 4097, 2011.
- [41] Thierry O. Wambo, Roberto A. Rodriguez, and Liao Y. Chen. Computing osmotic permeabilities of aquaporins aqp4, aqp5, and glpf from near-equilibrium simulations. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, 1859(8):1310 – 1316, 2017.
- [42] Yunhui Wang, Zhongjin He, Krishna M. Gupta, Qi Shi, and Ruifeng Lu. Molecular dynamics study on water desalination through functionalized nanoporous graphene. *Carbon*, 116:120 – 127, 2017.
- [43] Ronen Zangi. Water confined to a slab geometry: a review of recent computer simulation studies. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(45):S5371, 2004.
- [44] Yi Zhang, Yuhong Bai, and Bing Yan. Functionalized carbon nanotubes for potential medicinal applications. *Drug Discovery Today*, 15(11):428 – 435, 2010.
- [45] Jan Zielkiewicz. Structural properties of water: Comparison of the spc, spce, tip4p, and tip5p models of water. *The Journal of chemical physics*, 123(10):104501, 2005.

BIBLIOGRAFÍA

Efecto de la sal en las anomalías de agua a presión negativa

7.1. Resumen

Es bien sabido que el agua presenta propiedades anómalas a ciertas condiciones de presión y temperatura. En particular, en condiciones de subenfriamiento y tensión, el agua pura muestra un comportamiento especial, presenta anomalías, como un máximo en la compresibilidad adiabática o una dependencia no monotónica de la velocidad del sonido con la densidad. En este trabajo, estudiamos agua salada con experimentos y simulaciones moleculares. El agua salada se ha simulado a $1,323 \text{ mol kg}^{-1}$ utilizando dos modelos para disoluciones salinas en combinación con el potencial de agua TIP4P/2005. Estudiamos la influencia de la concentración de sal en la termodinámica y las funciones de respuesta en el agua, como las capacidades caloríficas, la compresibilidad isotérmica y la velocidad del sonido, con la que se construye el escenario termodinámico. Para demostrar la validez de nuestros resultados, se comparan con experimentos a $1,323 \text{ mol kg}^{-1}$.

Introducción

El agua es esencial para la vida; sin embargo, su diagrama de fases no se ha comprendido completamente y por ello se ha convertido en un gran desafío durante las últimas décadas. Aunque el agua pura parece simple, está formada por una moléculas triatómica que presenta un comportamiento complejo. Por ejemplo, exhibe una gran variedad de anomalías que no se encuentran en sistemas mono-componentes similares y estas anomalías tienen una gran influencia en la complejidad de su diagrama de fase. Una de las anomalías más conocidas es el hecho de que el agua se expande al congelarse, cuando el agua se congela a 0°C su volumen aumenta a presión atmosférica

7. Efecto de la sal en las anomalías de agua a presión negativa

y es por eso que el hielo flota en el agua. Otra anomalía bien conocida es que cuando se grafica su densidad en función de la temperatura a presión constante, aparece un máximo en la densidad. La temperatura a la que se produce este máximo se denota comúnmente como TMD y, a presión normal, la TMD es de alrededor de 4°C [7]. Moviéndose a valores de temperatura más bajos y a presiones más altas aparecen otras anomalías como los máximos y mínimos en la compresibilidad isotérmica y la capacidades caloríficas, hecho que no se observa con otros compuestos [14, 27, 50, 57]. Además, existe un debate en la literatura sobre la posible existencia de un segundo punto crítico (LDL-HDL). La mayoría de estos hallazgos están respaldados por el trabajo de simulación y no por medidas experimentales, debido a que el hielo es la fase estable en esas condiciones, la nucleación del mismo podría evitar cualquier posibilidad de medirlo [3, 23, 32, 40, 50]. Sin embargo, como ya se sabe, en la Tierra es inusual encontrar agua pura, ya que el agua salada es la más común presente en lagos y ríos, el medio biológico está compuesto por electrolitos, en particular agua y NaCl. Además, desde el suero fisiológico hasta el agua de mar, los organismos necesitan agua salada para existir. Este hecho, hace que estudiar las soluciones salinas sea un tema de gran interés. Durante las últimas décadas, se llevaron a cabo varios experimentos para caracterizar las propiedades de la solución de NaCl [6, 8, 16, 18, 19, 20, 25, 26, 28, 29, 31, 33, 34, 35, 36, 37, 41, 44, 48, 49, 51, 52, 53, 60].

El desarrollo de force-fields precisos para soluciones acuosas de sal que se utilizarán en estudios de simulación molecular también es un activo campo de investigación [42, 55]. Con respecto a las soluciones de NaCl, ha habido un incremento en el número de trabajos computacionales para entender la termodinámica de estos sistemas [9, 10, 11, 12, 30, 47, 56, 58]. Uno de los últimos force-fields desarrollados para agua + NaCl se denomina “Modelo Madrid” presentado por Benavides et al. [4]. Este force-field, cuyos parámetros se muestran en la tabla 7.1, utiliza el modelo TIP4P/2005 [1] para simular el agua y Lennard-Jones y cargas escaladas para simular los iones. Este modelo atomístico ha demostrado un buen funcionamiento reproduciendo propiedades termodinámicas, de transporte y solubilidades para un amplio rango de concentraciones.

Este trabajo es una contribución para comprender mejor el comportamiento termodinámico de las soluciones acuosas de NaCl con simulación y procedimientos experimentales. Con respecto a las simulaciones, el objetivo de este trabajo es verificar el rendimiento de los modelos Madrid [4] y Joung Cheatham [28] en la reproducción de la velocidad experimental nueva y disponible del sonido y las funciones de respuesta relacionadas en condiciones normales y condiciones termodinámicas extremas.

Este trabajo se organiza de la siguiente manera: en las secciones I y II

se explican los procedimientos experimentales y de simulación. En la sección I se comparan los resultados obtenidos para las capacidades caloríficas, la compresibilidad isoterma y la velocidad del sonido mediante simulación para los modelos de Joung-Cheatham y Madrid a 1.323 mol/kg a lo largo de una isócora. En la sección II se presentan las medidas experimentales de presión y de la velocidad del sonido a lo largo de una pseudo-isócora y de la binodal y se compara con datos bibliográficos de agua pura. Para los experimentos, hemos seleccionado una inclusión de fluidos en cuarzo que contiene sal y es capaz de alcanzar una gran presión negativa. Esta muestra (muestra FI4), ya se estudió en la referencia [13], en la que se presentó un método para utilizar la espectroscopía Brillouin como palo-termómetro, pero solo por encima de 100 °C. Aquí hemos extendido las medidas a temperaturas más bajas y a presión más negativa, para estudiar el efecto de la sal en las anomalías del agua.

En la sección III, se discuten los resultados. En primer lugar se analizan los resultados obtenidos mediante simulación utilizando los modelos de Joung-Cheatham y el modelo Madrid. Posteriormente se comparan los resultados experimentales con los resultados de simulación de una muestra de solución acuosa de NaCl 1.323 m (sección-A). En particular, se comparará la velocidad del sonido a lo largo de una pseudo-isócora y a lo largo de la línea binodal. Luego se intenta dar una explicación termodinámica al mínimo encontrado en la velocidad del sonido (sección-B). Por último, en la sección IV, se presentan las principales conclusiones de este trabajo. En el apéndice C se presentan los resultados de la simulación para dos concentraciones de sal: 0.7 m y 1.323 m para averiguar el efecto de las concentraciones en tales propiedades.

7.2. Resultados numéricos

7.2.1. Detalles de simulación

Se han llevado a cabo simulaciones de dinámica molecular utilizando para ello el paquete GROMACS 2016.4 [22] de 91 iones de Na^+ y Cl^- y 3818 moléculas de agua, que corresponde a una molalidad de 1,323 mol kg⁻¹.

El agua se simuló utilizando el modelo TIP4P/2005 [1] que consiste en un término de Lennard-Jones y otro coulombico, mientras que los iones de NaCl se simularon utilizando dos modelos diferentes: Joung-Cheatham [28] y Madrid [4]. Las interacciones agua-iones se reportan en la tabla 7.1.

Truncamos el potencial de Lennard-Jones (LJ) a 9.5 Å y añadimos las correcciones de largo alcance y utilizamos las sumas de Ewald (con la técnica

7. Efecto de la sal en las anomalías de agua a presión negativa

PME)[15] para los cálculos de las interacciones electrostáticas, con cut-off del espacio real de 9.5 Å. Se aplicaron las condiciones periódicas de contorno en todas las direcciones. Fijamos el paso de tiempo a 1 fs y simulamos cada temperatura hasta 200 ns (las temperaturas más bajas requirieron más tiempo llegando hasta 500 ns para las menores). Para mantener la temperatura y la presión constantes, utilizamos un termostato Nose-Hoover [43] y un barostato Parrinello-Rahman [46] con un tiempo de relajación de 1 ps.

Joung-Cheatham - TIP4P/2005		
	$\sigma/(\text{nm})$	$\epsilon/(\text{kJ/mol})$
Na^+-Na^+	0.2159538	1.475465
Cl^--Cl^-	0.4830453	0.053493
Na^+-Cl^-	0.3494996	0.2809396
O-O	0.315890	0.774907
Na^+-O	0.2659219	1.069275
Cl^--O	0.399445	0.2035979
Modelo Madrid - TIP4P/2005		
	$\sigma/(\text{nm})$	$\epsilon/(\text{kJ/mol})$
Na^+-Na^+	0.221737	1.472360
Cl^--Cl^-	0.484906	0.076923
Na^+-Cl^-	0.290512	1.438890
O-O	0.315890	0.774907
Na^+-O	0.251338	0.793388
Cl^--O	0.426867	0.061983
Charges/(e)		
$q_{\text{Na}^+} = -q_{\text{Cl}^-}$		0.85
$q_H = -q_M/2$		0.5564

Cuadro 7.1: Parámetros de interacción para los force-fields utilizados en este trabajo: Joung-Cheatham-TIP4P/2005, y Modelo Madrid-TIP4P/2005

Hemos lanzado simulaciones NVT (donde N es el número de partículas, V es el volumen y T la temperatura) para calcular la presión P y la capacidad calorífica isócara utilizando:

$$C_V = \frac{\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2}{k_B T^2}, \quad (7.1)$$

Donde U es la energía interna y k_B es la constante de Boltzman. También hemos llevado a cabo simulaciones NPT para calcular la capacidad calorífica

isobárica C_P y la compresibilidad isotérmica κ_T :

$$C_P = \frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{k_B T^2}, \quad (7.2)$$

$$\kappa_T = \frac{\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2}{\langle V \rangle k_B T}, \quad (7.3)$$

Donde H es la entalpía. Finalmente, la velocidad del sonido c se obtuvo mediante la ecuación de Newton-Laplace:

$$c = \sqrt{\frac{C_P/C_V}{\kappa_T \rho}}, \quad (7.4)$$

Donde ρ es la densidad.

Hemos considerado dos caminos termodinámicos: isócoro y pseudo-isócoro. Los resultados se reportan en las secciones 7.2.2 y 7.4.1, respectivamente.

7.2.2. Comparación entre Joung-Cheatham y el modelo Madrid

Primero comparamos la presión calculada a lo largo de la isócora a $\rho = 996.5 \text{ kg/m}^3$ para los dos modelos (Fig. 7.1). Los dos modelos dan resultados similares, con el modelo Madrid dando una presión en torno a 30 MPa mayor a la del modelo Joung-Cheatham. Ambas isócoras muestran un mínimo, el cual corresponde al punto de máxima densidad de la solución. El mínimo se alcanza a 268 y 263 K para el modelo Joung-Cheatham y Madrid respectivamente. Los datos para cada extremo observado en las simulaciones se dan en la tabla 7.2.

A continuación, comparamos otras propiedades termodinámicas para los dos modelos. También comparamos los resultados del modelo de Madrid con los del agua pura TIP4P/2005 en la misma trayectoria de temperatura-presión como se muestra en la figura 7.1. Esto se ha hecho convenientemente utilizando la ecuación de estado para el TIP4P/2005 presentada por Biddle *et al.* en la Ref. [5]. Esta ecuación de estado es válida a presión negativa hasta 320 K.

7. Efecto de la sal en las anomalías de agua a presión negativa

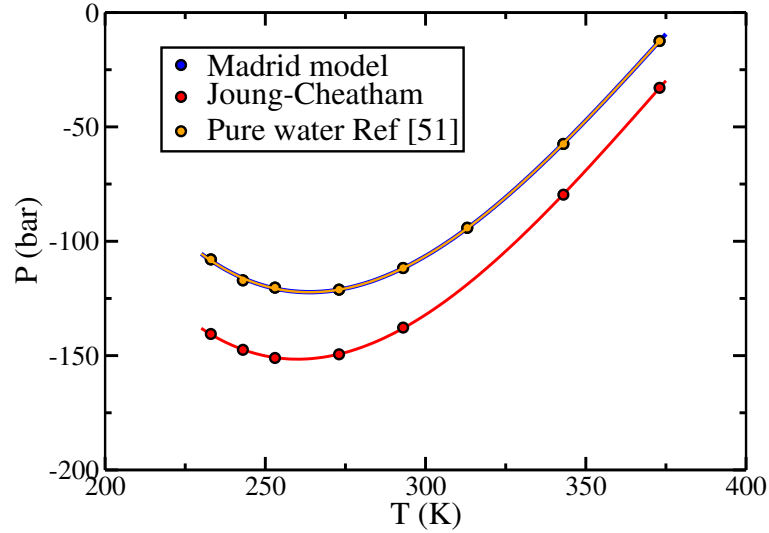


Figura 7.1: Presión en función de la temperatura calculada a lo largo de la isócora a $\rho=996.5, \text{kg}/\text{m}^3$ para los potenciales de Joung-Cheatham (círculos rojos) y Madrid (círculos azules) a $1.323 \text{ mol}/\text{kg}$.

Cuadro 7.2: Valores máximos/mínimos de las propiedades de respuesta calculadas para los modelos Joung-Cheatham y Madrid. Estas propiedades (primera columna) presentan unos máximos/mínimos a las temperaturas y presiones que se muestran en las columnas segunda y tercera respectivamente. En la última columna, se muestra el valor de cada propiedad a las condiciones indicadas.

Joung-Cheatham - TIP4P/2005			
Propiedad	T/K	P/MPa	Valor
min. P	260	-1515	
max. C_V	245	-1492	$98.8 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
max. C_P	250	-1496	$96.3 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
max. κ_T	307	-1271	$5.3 \cdot 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$
min. w	293	-1241	$1390 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Madrid - TIP4P/2005			
Propiedad	T/K	P/MPa	Valor
min. P	268	-1223	
max. C_V	245	-1183	$99.5 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
max. C_P	248	-1191	$98.1 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
max. κ_T	308	-1004	$5.4 \cdot 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$
min. w	308	-988	$1363 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

La figura 7.2 muestra la capacidad calorífica a volumen constante (panel a) y a presión constante (panel b) para los dos modelos. Ambos resultados son muy similares, mostrando, para los dos modelos, un máximo en C_V y C_P , a temperaturas muy parecidas, con el valor máximo ligeramente superior para el modelo Madrid.

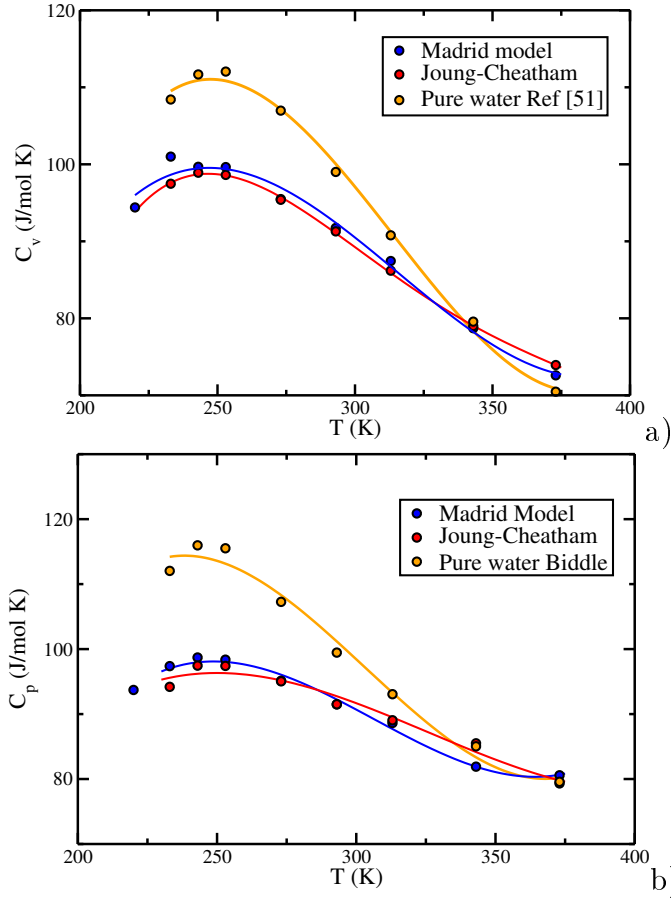


Figura 7.2: Capacidad calorífica a volumen constante (a) y a presión constante (b) calculada a lo largo de la isócora a $\rho = 996.5 \text{ kg/m}^3$ a una concentración de 1.323 mol/kg . Los resultados de Joung-Cheatham se muestran con círculos rojos y el modelo de Madrid con círculos azules. El color naranja muestra los valores para agua pura TIP4P/2005 a las mismas condiciones de temperatura-presión a lo largo de la isócora calculada con la EOS de la Ref. [24].

La figura 7.3 muestra la compresibilidad isoterma para los dos modelos. Los resultados están de nuevo los resultados entre ambos modelos son muy

7. Efecto de la sal en las anomalías de agua a presión negativa

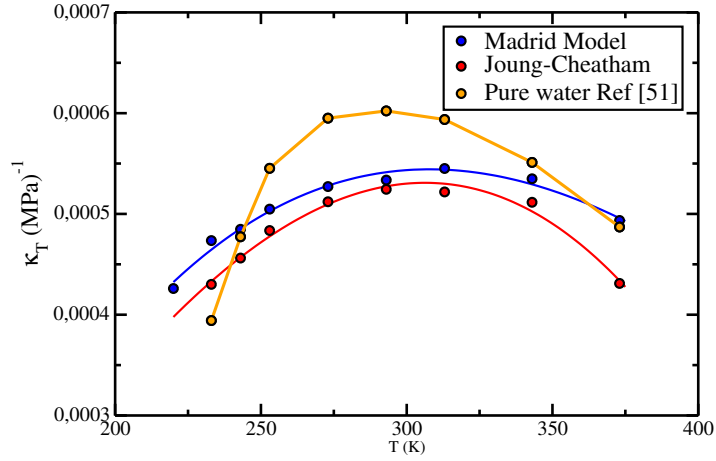


Figura 7.3: Compresibilidad isoterma calculada para Joung-Cheatham (círculos rojos) y para el modelo Madrid (círculos azules) a lo largo de la isócora a $\rho=996.5 \text{ kg/m}^3$ a 1.323 mol/kg . La curva naranja muestra los valores para agua pura TIP4P/2005 para las mismas condiciones de temperatura-presión.

parecidos. Los dos force-fields presentan un máximo suave en κ_T , a temperaturas similares con un pico mayor para el modelo Madrid.

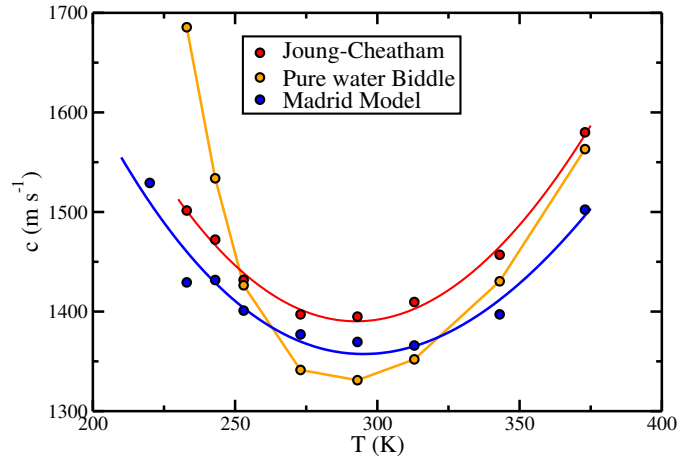


Figura 7.4: Velocidad del sonido calculada para la isócora a $\rho=996.5 \text{ kg/m}^3$ y 1.323 mol/kg para los modelos Joung-Cheatham (círculos rojos) y Madrid (círculos azules). La curva naranja muestra los valores para agua pura TIP4P/2005 en las mismas condiciones de presión-temperatura [24].

Finalmente calculamos la velocidad del sonido. Los resultados se mues-

tran en la figura 7.4. Ambos modelos muestran un mínimo, más pronunciado y desplazado a menores temperaturas en el caso del potencial de Joung-Cheatham.

A partir de este análisis, llegamos a la conclusión de que los dos modelos de NaCl producen resultados cualitativamente idénticos y cuantitativamente cercanos. La diferencia más notable es la magnitud de la presión alcanzada a lo largo de la isócora estudiada. Para el resto del capítulo, presentaremos solo los resultados obtenidos con el modelo de Madrid.

7.3. Resultados experimentales

La muestra es una muestra natural de cuarzo de los Alpes franceses. Se cortó perpendicular al eje c y se pulió en ambos lados, lo que resultó en un bloque de $200\ \mu\text{m}$. El set-up experimental es el mismo que en las referencias [13, 24, 45]. En resumen, la temperatura de la muestra se controla dentro de $0.1\ ^\circ\text{C}$ con un microscopio Linkam THMS600. Comenzando desde un estado donde hay una burbuja, al calentar la inclusión del líquido, la burbuja se encoge hasta que la burbuja desaparece a la temperatura de homogeneización T_h . El enfriamiento de la inclusión del líquido lo lleva a una presión negativa, hasta que la muestra cavita y aparece una nueva burbuja. En torno a μW de un laser monomodo $532\ \text{nm}$ (Verdi Coherent V6) se focalizan en un punto de $1\ \mu\text{m}$ en la inclusión estudiada, utilizando un objetivo de larga distancia Mitutoyo Plan Apo x100. La luz retrodispersada se recoge a través del mismo objetivo y ruta en un espectrómetro tándem Fabry-Pérot Brillouin (JRS Scientific, TFP-1) con la entrada de $300\ \mu\text{m}$ y salida de $450\ \mu\text{m}$. Los espectros se graban hasta alcanzar en torno a 300 unidades en el pico de Brillouin.

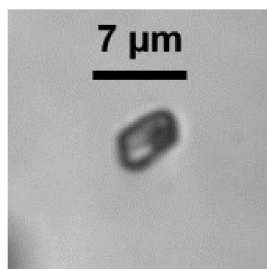


Figura 7.5: Muestra natural de la inclusión en cuarzo conteniendo una solución equivalente a $1,323\ \text{mol kg}^{-1}$ NaCl molal.

Esta muestra natural contiene solutos iónicos desconocidos. Suponiendo

7. Efecto de la sal en las anomalías de agua a presión negativa

la maor parte corresponde a NaCl, hemos estimado la molalidad de Raman (1.25 ± 0.05 M) y de Brillouin (1.20 ± 0.03 M) [13]. Hay que tener en cuenta que en el resultado de Brillouin se utilizó el índice de refracción tabulado a una longitud de onda de 589 nm, mientras que el experimento se realiza a una longitud de onda de 532 nm. En nuestros experimentos, esta diferencia no fue significativa, ya que se verificó al medir los espectros de Brillouin en función de la temperatura y la molalidad de las soluciones de NaCl contenidas en los capilares (Fig. 4b de Ref. [13]). Como el soluto exacto presente en la muestra natural es desconocido, no intentamos repetir el procedimiento en la longitud de onda correcta. En el trabajo futuro, cuando se utilicen muestras sintéticas que contengan solo NaCl y agua, se requerirá un análisis más preciso.

Así procedemos con el mismo enfoque que en la referencia [13]. Tomamos como aproximación de la solución natural una solución de NaCl 1,20 M (concentración efectiva de NaCl de Brillouin). El índice de refracción es necesario para obtener la velocidad del sonido del desplazamiento de Brillouin. Calculamos el índice de refracción “n” de la siguiente manera. Asumimos la validez de la relación de Gladstone-Dale, $n(T,m) = 1 + K(m) \rho(T,m)$ donde $\rho(T,m)$ es la densidad a temperatura T y a molalidad m. Calculamos la constante $K(m=1.323)$ utilizando valores interpolados a 20 °C para la densidad y el índice de refracción (a 589 nm) [21].

Para calcular $n(T,m=1.323)$ a varias temperaturas, utilizamos la correlación de las medidas de densidad para las disoluciones de NaCl en el rango 25–200 °C, 0–6 mol·kg⁻¹ y 0.1 a 68.5 MPa [2]. Por simplicidad tomamos P=0.1 MPa cuando la burbuja está presente en la inclusión.

Los espectros de Brillouin se analizaron con el modelo viscoelástico, convolucionada con la función de respuesta instrumental (ver Ref. [45] para más detalles). Todos los ajustes son correctos con una χ^2 reducida típica en torno a 1 (a casi 1.7). Utilizamos una velocidad de sonido a frecuencia infinita $c_\infty=3000$ m/s, como se hizo para el agua pura.

El análisis da como resultado la velocidad del sonido a frecuencia 0 Hz, c_0 . Todos los resultados para c_0 se multiplicaron por un factor corrector común, 1.01029. El factor corrector se determinó de la relación entre el valor esperado para agua pura [17, 59] y el valor de c_0 obtenido para agua pura en un capilar. Esto incluye posibles sesgos en la amplitud de exploración y en la definición del ángulo de recolección. No se observaron variaciones significativas del factor corrector entre 20 y 60 °C, por lo tanto se utilizó el valor promedio como un factor corrector constante. En el rango del experimento, $(c_0/c_\infty)^4 (2\pi \Delta f_B \tau)^2 \ll 1$, donde Δf_B es el desplazamiento de la frecuencia de Brillouin y τ el tiempo de relajación viscoelástico, la corrección para c_0 simplemente equivale a multiplicar todos los resultados obtenidos de c_0 por

un factor constante 1.01029.

Para las inclusiones monofásicas, se llevó a cabo un primer análisis asumiendo que la densidad permanece constante, igual a ρ_0 determinada por la temperatura de homogeneización. Según la relación Gladstone-Dale, el índice de refracción también es constante. Después se necesitan dos correcciones para explicar el cambio en el volumen de la inclusión. El primero surge de la expansión térmica del cuarzo, el segundo de su elasticidad. Una estimación aproximada de la presión se obtiene extrapolando a presión negativa la correlación de AlGhafri et al. [2]. Esta correlación se desarrolló para presiones en el rango 0.1 a 68.5 MPa, pero también da buenos resultados para presiones muy negativas. A cada temperatura, la presión en la inclusión se estima como la presión extrapolada a la cual la densidad sería igual a ρ_0 . Luego se obtiene una nueva densidad que explica la expansión y el estiramiento del cuarzo, utilizando:

$$\rho_{new} = \rho_0 / (1 + \text{incremento relativo de volumen}(T, P))$$

Cuadro 7.3: Densidad y temperatura de las medidas experimentales. También se presentan los valores de presión calculados en el colectivo canónico (P_{NVT}).

T (K)	ρ (kg/cm ³)	p (bar)	p_{NVT} (bar)	T (K)	ρ (kg/cm ³)	p (bar)	p_{NVT} (bar)
258.15	995.21	-1099	-1242	323.15	992.11	-961	-911
263.15	995.04	-1130	-1251	333.15	991.50	-865	-800
268.15	994.85	-1151	-1251	353.15	990.23	-630	-
273.15	994.65	-1164	-1246	373.15	988.89	-349	-271
278.15	994.44	-1170	-1235	383.15	988.19	-194	-124
283.15	994.22	-1168	-1218	388.15	987.84	-114	-
293.15	993.74	-1147	-1167	393.15	987.49	-32	28
303.15	993.23	-1104	-1096	398.15	987.13	51	105
313.15	992.68	-1042	-1011				

La relación Gladstone-Dale proporciona el índice de refracción correspondiente a esta densidad, que luego se usa para obtener el valor de c corregido por efectos no isocóricos. Estas correcciones solo provocan cambios menores en la velocidad del sonido (como máximo 2.5 m/s o 0.19 % a -15°C, para comparar con nuestra incertidumbre de 0.4 %). Se debe tener en cuenta que, en trabajos anteriores sobre agua pura, la velocidad del sonido medida en sí se utilizó para obtener una ecuación experimental de estado a presión negativa y, por lo tanto, a la presión en la inclusión. El procedimiento se repitió hasta que se logró la convergencia (que toma solo de 2 a 3 iteraciones). En vista de los datos actuales limitados a una muestra, y en la corrección moderada calculada, elegimos no utilizar el procedimiento iterativo y limitar la corrección de densidad a la aproximación de primer orden presentada anteriormente.

7.3.1. Comparación entre agua pura y agua salada

En esta sección se presentan los resultados obtenidos con la muestra salada natural y los comparamos con los obtenidos previamente con una muestra de agua pura sintética [24].

La figura 7.6 muestra la presión a lo largo de la pseudo-isócora. En el caso de la muestra salada, se trata de una estimación, basada en la extrapolación de una ecuación de estado para soluciones de NaCl a presión positiva (AlGhafri *et al.* [2]). Como se explicó en la sección 7.3, esta extrapolación también se usó para calcular la corrección de la densidad de la muestra debido a la dilatación de la matriz de cuarzo. Como esta es una corrección relativamente pequeña, un cambio en la presión no debería afectar significativamente la densidad final. Por el contrario, la propia presión, mostrada en la figura 7.6, es más sensible a la extrapolación. Por lo tanto, los valores de presión para la muestra salada deben tomarse con precaución. Por otro lado, en el caso de la muestra de agua pura, la presión se calcula utilizando la ecuación de estado experimental a presión negativa obtenida en la Ref. [24] mediante integración termodinámica de un set de datos de la velocidad del sonido a varias temperaturas y densidades. La presión es por lo tanto más confiable en el caso de agua pura. Para este trabajo, hemos tomado los datos de una de las muestras estudiadas en la Ref. [24] que seleccionamos porque su relación presión-temperatura era la más cercana a la estimada para la presente muestra salada. Esto permite una comparación más directa entre el agua pura y salada.

La figura 7.7 muestra la velocidad del sonido obtenida de las medidas de Brillouin en las muestras de agua pura y salada. Cuando hay una burbuja en la inclusión del fluido, la muestra está en equilibrio líquido-vapor. La velocidad del sonido medida en estas condiciones está en excelente acuerdo con los valores esperados de las mediciones estándar para agua pura y salada. En el caso de las muestras saladas, las mediciones de Brillouin incluso proporcionan datos de velocidad del sonido más allá de los límites previamente disponibles: concuerdan con la extrapolación de los datos de la literatura. La velocidad del sonido en el equilibrio líquido-vapor aumenta con la concentración de sal. Lo que equivale para NaCl $1,323 \text{ mol kg}^{-1}$ a un cambio de temperatura de casi 75 ms^{-1} por encima de los valores de agua pura. Volviendo a la comparación entre las pseudo-isocoras para las muestras puras y saladas, a alta temperatura también son paralelas entre sí, con una desviación de 75 ms^{-1} . Por debajo de 300 K, el agua pura muestra un mínimo claro a 283 K, donde el agua salada continua disminuyendo hasta 268 K. Luego, la velocidad del sonido vuelve a aumentar ligeramente a las dos temperaturas más bajas, lo que sugiere la existencia de un mínimo superficial, cambiado en -15 K con

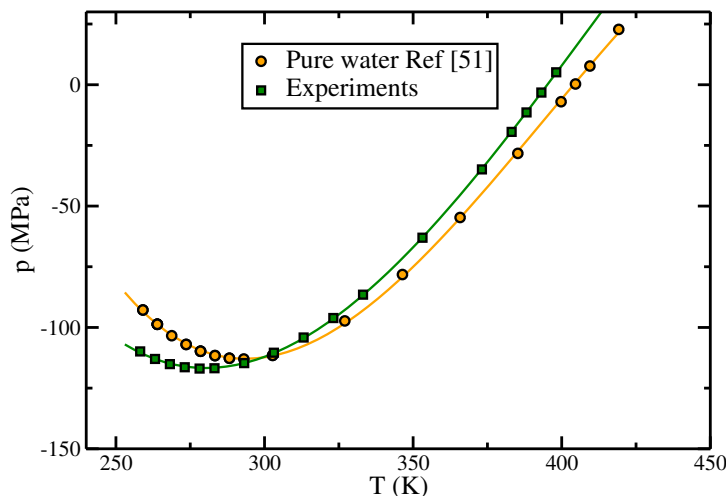


Figura 7.6: Presión en función de la temperatura en las muestras de agua pura (círculos naranjas) y salada (cuadrados verdes). La presión para agua pura se obtuvo de la EOS experimental a presión negativa (Holten et al. [24]). La presión para la muestra de agua salada se calcula a partir de la extrapolación de una EOS medida a presión positiva (AlGhafri et al. [2]).

respecto al mínimo en la pseudo-isócora para agua pura. Resulta que la velocidad del sonido para las dos muestras es igual a la temperatura más baja. Esto significa, sin embargo, una gran diferencia en su comportamiento: al enfriarse, la velocidad del sonido de la muestra de agua pura eventualmente excede el valor en equilibrio líquido-vapor, lo que indica un comportamiento de densidad no monotónica de la velocidad del sonido en agua pura (ver Ref. [45], en particular la figura 4 y la figura 1 de la referencia [24]). Por otro lado, la velocidad del sonido para la muestra salada siempre permanece por debajo de los valores de equilibrio líquido-vapor en el rango de temperatura estudiado.

7.4. Discusión

En esta sección se presentan los resultados de las capacidades caloríficas (C_V , C_p), la compresibilidad isoterma (κ_T) y la velocidad del sonido (c) para agua salada.

En primer lugar, comparamos los resultados obtenidos para $1,323 \text{ mol kg}^{-1}$ del modelo Madrid con las medidas experimentales a lo largo de la pseudo-isócora (Tabla 7.3). Después, intentamos dar una explicación al origen en

7. Efecto de la sal en las anomalías de agua a presión negativa

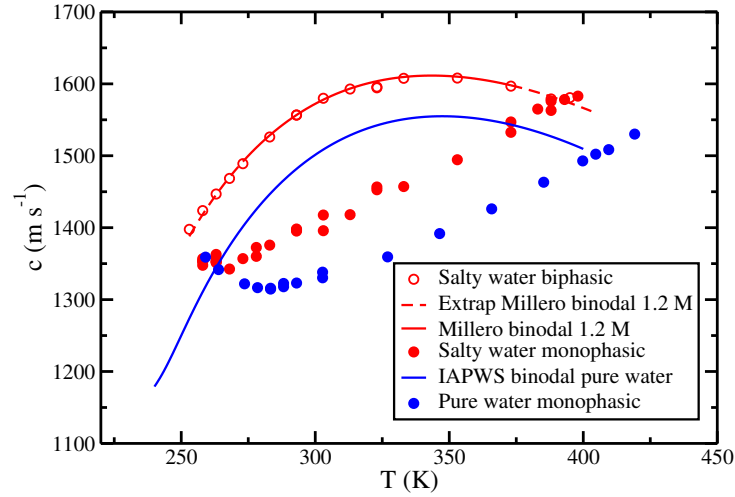


Figura 7.7: Velocidad del sonido medida para agua pura (círculos azules) y salada ($1,323 \text{ mol kg}^{-1}$, círculos rojos). Los símbolos vacíos se refieren a resultados para el equilibrio líquido-vapor, mientras que los símbolos completos hacen referencia a la pseudo-isócora. La curva discontinua muestra la velocidad del sonido esperada a lo largo del equilibrio líquido-vapor, calculada con la EOS IAPWS [17]. La curva sólida roja representa la velocidad del sonido medida a presión ambiente para una disolución $1,323 \text{ mol kg}^{-1}$ de NaCl en agua [39]; por último las curvas rojas punteadas son extrapolaciones de estas medidas más allá de las temperaturas a las cuales fueron tomadas.

el mínimo de la velocidad del sonido. Por último, en el apéndice C, evaluamos el efecto de la concentración en las propiedades de respuesta a lo largo de una pseudo-isócora comparando dos concentraciones distintas: 0.7 M y $1,323 \text{ mol kg}^{-1}$.

7.4.1. Comparación entre simulación y experimentos

En esta sección, se compararán las medidas experimentales con las simulaciones del modelo Madrid a lo largo de una pseudo-isócora (Tab. 7.3) at $1,323 \text{ mol kg}^{-1}$). En las condiciones experimentales, calculamos la presión frente a la temperatura presentada en la figura 7.8. Se puede apreciar que para los experimentos, la presión muestra un mínimo a aproximadamente 273 K . A temperaturas más altas, como puede esperarse, los aumentos de presión muestran una buena concordancia entre las simulaciones (círculos azules) y los experimentos (cuadrados verdes). A temperaturas más bajas, la presión también aumenta, mostrando una discrepancia más significativa

entre los cálculos y las medidas experimentales.

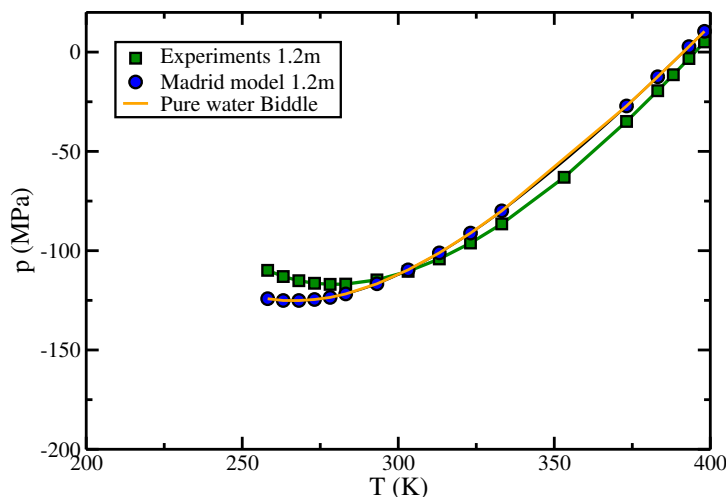


Figura 7.8: Presión en función de la temperatura en el rango 258.15 K - 398.15 K a lo largo de la pseudo-isócora obtenida para el modelo Madrid (círculos azules) y para los experimentos (cuadrados verdes) a una concentración de sal $1,323 \text{ mol kg}^{-1}$. La línea naranja representa el agua pura calculada mediante la ecuación de estado de la referencia [5].

Posteriormente, comparamos la velocidad del sonido (c) con experimentos a la misma concentración de sal ($1,323 \text{ mol kg}^{-1}$). El resultado calculado con el modelo Madrid se muestra en la figura 7.9 (color azul), con las medidas experimentales (color verde). Para ambos casos, en condiciones pseudoisócoras, no se encuentra un mínimo en la velocidad del sonido, posiblemente alcanzado a menores temperaturas. También se calculó la velocidad del sonido a lo largo de la binodal presentada en la misma figura 7.9. En este último caso, se aprecian discrepancias notables entre los resultados experimentales y los obtenidos por simulación molecular.

La velocidad del sonido a lo largo de la línea binodal (líquido-vapor) también se presenta en la figura 7.9. Las medidas experimentales y el ajuste se tomaron de la referencia [38]. Para reproducir estos datos, se utilizó el modelo de Madrid para simular las mismas condiciones ($1,323 \text{ mol kg}^{-1}$). Se observaron algunas discrepancias a las temperaturas (250 K - 343 K), sin embargo hay acuerdo a temperaturas muy bajas (233 K - 243 K) y altas ($T = 398 \text{ K}$).

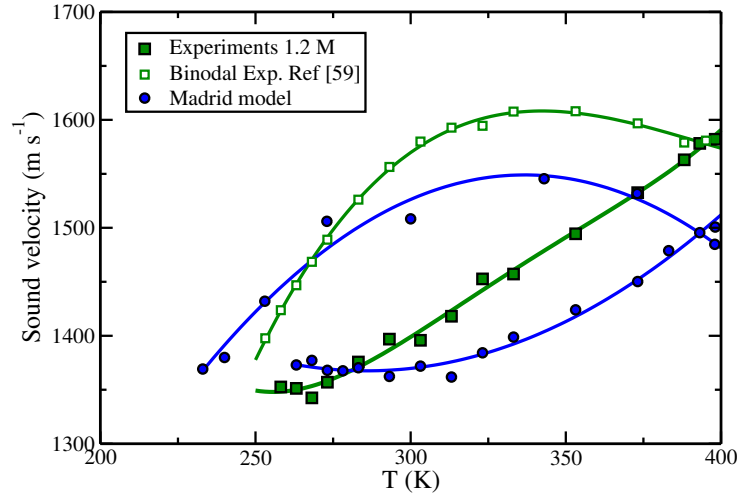


Figura 7.9: Velocidad del sonido (c) en la pseudo-isócora a $1,323 \text{ mol kg}^{-1}$ para el modelo Madrid (círculos azules) y experimentos (cuadrados verdes) a la concentración de $1,323 \text{ mol kg}^{-1}$. También se ha representado la velocidad del sonido para la binodal representada en cuadrados blancos obtenida de la Ref. [38].

7.4.2. Origen del mínimo en la velocidad del sonido

El mínimo en la velocidad del sonido, causado por los máximos en las funciones respuesta, puede ser explicado mediante dos escenarios posibles: la influencia de la región espinodal o la presencia de un posible punto crítico. En la figura 7.10-a se representa el mínimo de la velocidad del sonido obtenido experimentalmente (color rojo) y mediante simulación para agua pura (color negro). En la figura 7.10-b se representa lo mismo obtenido para la solución de agua salada utilizando el modelo Madrid. En ambas figuras se representa también la TMD y la ecuación de estado.

Se observó cómo el mínimo de la velocidad del sonido obtenido experimentalmente está situado a la izquierda de la TMD mientras que en el caso de las simulaciones, el mínimo de c se sitúa a la derecha de la TMD. Este resultado indica que las anomalías encontradas para el agua en estas condiciones se deben a causas diferentes para el experimento y para las simulaciones. Es decir, mientras que el mínimo en la velocidad del sonido obtenido experimentalmente parece justificarse con la posible existencia de un punto crítico, en el caso de las simulaciones este mínimo sería debido a la línea espinodal.

Con este último resultado, se podría concluir que los cálculos realizados utilizando el modelo TIP4P/2005, tanto para agua pura como con el modelo

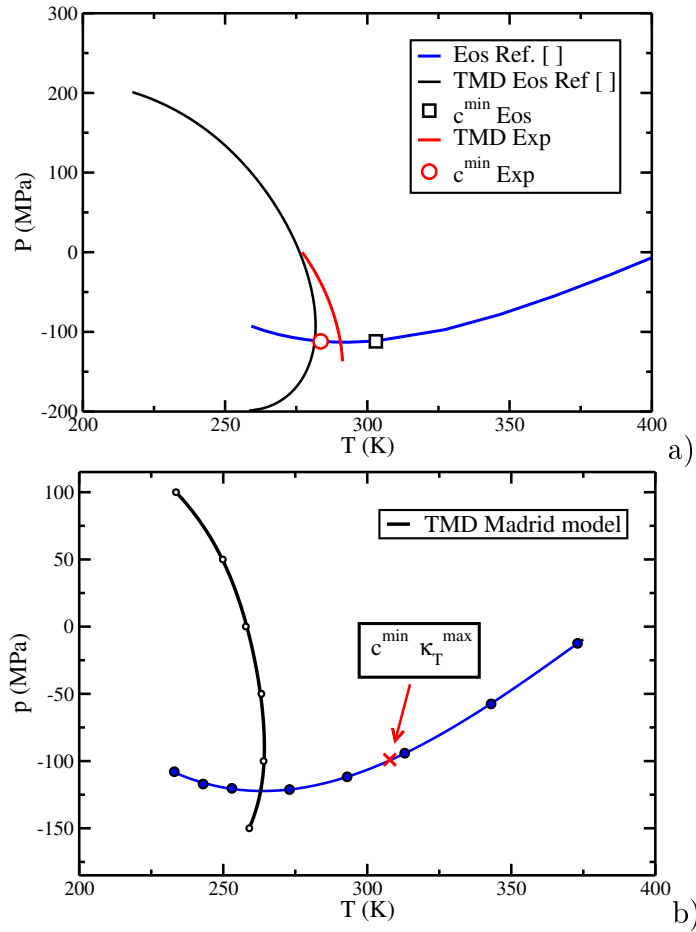


Figura 7.10: Representación del mínimo de la velocidad del sonido (símbolos), la línea de temperatura de máxima densidad y la ecuación de estado (curvas azules) en la pseudo-isócora. En el panel *a* se muestran tanto las líneas de TMD experimentales como las teóricas (curvas rojas y negras respectivamente). En los mismos colores, se representan los mínimos de c como círculos rojos para experimentos y un cuadro negro para las simulaciones de TIP4P/2005. En el panel *b*, se representa la TMD (curva negra), la ecuación de estado (curva azul) y el mínimo de c (representado con una flecha roja) calculados para agua salada 1.323 m (utilizando el modelo Madrid).

Madrid no coinciden con los resultados experimentales. En un trabajo muy reciente [54], Singraber y colaboradores muestran las discrepancias entre los potenciales clásicos para agua, los cálculos de DFT y los resultados experimentales. Desde esta perspectiva, parece necesario un nuevo modelo de agua que reproduzca los experimentos a presiones negativas.

7.5. Conclusiones

En este proyecto se llevaron a cabo medidas experimentales y simulaciones moleculares para estimar la velocidad del sonido en agua salada. En la primera sección del trabajo, se comparan los resultados obtenidos por simulación entre el modelo Madrid y el modelo Joung-Cheatham calculados en condiciones isócoras. Los resultados de ambos modelos son muy parejos entre sí, aunque un poco desplazados, se observa un buen acuerdo tanto en los máximos en las propiedades de respuesta y el mínimo en la velocidad del sonido.

En el segundo apartado de este trabajo se presentaron los resultados experimentales obtenidos mediante el método de Brillouin y se comparan los resultados obtenidos para agua salada en este trabajo con los resultados para agua pura de la bibliografía.

Posteriormente, se compararon las simulaciones (utilizando el modelo Madrid) con las medidas experimentales a lo largo de la pseudo-isócora. Se analizó una muestra $1,323 \text{ mol kg}^{-1}$ mediante espectroscopía de Brillouin siguiendo el mismo procedimiento reportado en la Ref [13]. Se calculó la velocidad del sonido mediante la expresión 7.4 y se comparó con medidas experimentales. Se observó una buena concordancia entre los experimentos y las simulaciones en la velocidad del sonido, la cual no presenta ningún mínimo en ambos casos.

Posteriormente se ofrece una explicación para los mínimos obtenidos en la velocidad del sonido habiendo una notable discrepancia entre los datos obtenidos por simulación y los resultados experimentales.

Por último, en el apéndice C, se evalúa el efecto de la concentración en las funciones respuesta estudiadas comparando los resultados obtenidos para simulaciones del modelo Madrid a 0.7 M con los obtenidos para 1.323 M. Con este estudio se concluyó que la concentración produce un desplazamiento de los máximos de las funciones respuesta a temperaturas más altas.

Bibliografía

- [1] Jose LF Abascal and Carlos Vega. A general purpose model for the condensed phases of water: Tip4p/2005. *The Journal of chemical physics*, 123(23):234505, 2005.
- [2] Saif Al Ghafri, Geoffrey C Maitland, and JP Martin Trusler. Densities of aqueous mgcl_2 (aq), cac_2 (aq), ki (aq), nacl (aq), kcl (aq), alcl_3 (aq), and $(0.964 \text{ nacl} + 0.136 \text{ kcl})$ (aq) at temperatures between (283 and 472) k, pressures up to 68.5 mpa, and molalities up to 6 mol· kg⁻¹. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(4):1288–1304, 2012.
- [3] Y Elia Altabet, Rakesh S Singh, Frank H Stillinger, and Pablo G Debenedetti. Thermodynamic anomalies in stretched water. *Langmuir*, 33(42):11771–11778, 2017.
- [4] AL Benavides, MA Portillo, VC Chamorro, JR Espinosa, JLF Abascal, and C Vega. A potential model for sodium chloride solutions based on the tip4p/2005 water model. *The Journal of chemical physics*, 147(10):104501, 2017.
- [5] John W Biddle, Rakesh S Singh, Evan M Sparano, Francesco Ricci, Miguel A González, Chantal Valeriani, José LF Abascal, Pablo G Debenedetti, Mikhail A Anisimov, and Frédéric Caupin. Two-structure thermodynamics for the tip4p/2005 model of water covering supercooled and deeply stretched regions. *The Journal of chemical physics*, 146(3):034502, 2017.
- [6] PC Carman. Transport in concentrated solutions of 1: 1 electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry*, 73(4):1095–1105, 1969.
- [7] Martin Chaplin. Water structure and science, 2006.
- [8] Chen-Tung A Chen, Joanne Hwa Chen, and Frank J Millero. Densities of NaCl, MgCl₂, Na₂SO₄, and MgSO₄ aqueous solutions at 1 atm from

BIBLIOGRAFÍA

- 0 to 50°C and from 0.001 to 1.5 m. *J. Chem. Eng. Data*, 25:307–310, 1980.
- [9] D Corradini, P Gallo, and M Rovere. Thermodynamic behavior and structural properties of an aqueous sodium chloride solution upon supercooling. *The Journal of chemical physics*, 128(24):244508, 2008.
- [10] D Corradini, M Rovere, and P Gallo. A route to explain water anomalies from results on an aqueous solution of salt. *Journal of chemical physics*, 132(13):134508, 2010.
- [11] Dario Corradini and Paola Gallo. Liquid–liquid coexistence in nacl aqueous solutions: a simulation study of concentration effects. *Journal of Physical Chemistry B*, 115(48):14161–14166, 2011.
- [12] Robert C DeMille and Valeria Molinero. Coarse-grained ions without charges: reproducing the solvation structure of nacl in water using short-ranged potentials. *The Journal of chemical physics*, 131(3):034107, 2009.
- [13] Mouna El Mekki-Azouzi, Chandra Shekhar Pati Tripathi, Gaël Pallares, Véronique Gardien, and Frédéric Caupin. Brillouin spectroscopy of fluid inclusions proposed as a paleothermometer for subsurface rocks. *Scientific reports*, 5:13168, 2015.
- [14] Jeffrey R Errington and Pablo G Debenedetti. Relationship between structural order and the anomalies of liquid water. *Nature*, 409(6818):318, 2001.
- [15] Ulrich Essmann, Lalith Perera, Max L. Berkowitz, Tom Darden, Hsing Lee, and Lee G. Pedersen. A smooth particle mesh ewald method. *The Journal of Chemical Physics*, 103(19):8577–8593, 1995.
- [16] BELA M Fabuss, ALEXANDER Korosi, and AKM Shamsul Hug. Densities of binary and ternary aqueous solutions of NaCl, Na₂SO₄ and MgSO₄ of sea waters, and sea water concentrates. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 11(3):325–331, 1966.
- [17] Daniel G Friend and RB Dooley. The international association for the properties of water and steam. 2009.
- [18] JA Gates and RH Wood. Densities of aqueous solutions of NaCl, MgCl₂, KCl, nabr, licl, and CaCl₂ from 0.05 to 5.0 mol kg⁻¹ and 0.1013 to 40 MPa at 298.15 K. *Journal of chemical and engineering data*, 30(1):44–49, 1985.

-
- [19] FA Goncalves and J Kestin. The viscosity of NaCl and KCl solutions in the range 25–50°C. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 81(11):1156–1161, 1977.
- [20] Zhang Hai-Lang and Han Shi-Jun. Viscosity and density of water+ sodium chloride+ potassium chloride solutions at 298.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 41(3):516–520, 1996.
- [21] William M Haynes. *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press, 2014.
- [22] Berk Hess, Carsten Kutzner, David Van Der Spoel, and Erik Lindahl. Gromacs 4: algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation. *Journal of chemical theory and computation*, 4(3):435–447, 2008.
- [23] V Holten and MA Anisimov. Entropy-driven liquid–liquid separation in supercooled water. *Scientific reports*, 2:713, 2012.
- [24] Vincent Holten, Chen Qiu, Emmanuel Guillermin, Max Wilke, Jaroslav Ricka, Martin Frenz, and Frédéric Caupin. Compressibility anomalies in stretched water and their interplay with density anomalies. *Journal of physical chemistry letters*, 8(22):5519–5522, 2017.
- [25] Dominik Horinek, Shavkat I Mamatkulov, and Roland R Netz. Rational design of ion force fields based on thermodynamic solvation properties. *The Journal of chemical physics*, 130(12):124507, 2009.
- [26] Toshiaki Isono. Density, viscosity, and electrolytic conductivity of concentrated aqueous electrolyte solutions at several temperatures. alkaline-earth chlorides, lanthanum chloride, sodium chloride, sodium nitrate, sodium bromide, potassium nitrate, potassium bromide, and cadmium nitrate. *Journal of chemical and engineering data*, 29(1):45–52, 1984.
- [27] William L Jorgensen and Corky Jenson. Temperature dependence of tip3p, spc, and tip4p water from npt monte carlo simulations: Seeking temperatures of maximum density. *Journal of Computational Chemistry*, 19(10):1179–1186, 1998.
- [28] In Suk Joung and Thomas E Cheatham III. Determination of alkali and halide monovalent ion parameters for use in explicitly solvated biomolecular simulations. *The journal of physical chemistry B*, 112(30):9020–9041, 2008.

BIBLIOGRAFÍA

- [29] ZR Kann and JL Skinner. A scaled-ionic-charge simulation model that reproduces enhanced and suppressed water diffusion in aqueous salt solutions. *The Journal of chemical physics*, 141(10):104507, 2014.
- [30] Mika A Kastenholtz and Philippe H Hünenberger. Computation of methodology-independent ionic solvation free energies from molecular simulations. ii. the hydration free energy of the sodium cation. *The Journal of chemical physics*, 124(22):224501, 2006.
- [31] Joseph Kestin, H Ezzat Khalifa, and Robert J Correia. Tables of the dynamic and kinematic viscosity of aqueous nacl solutions in the temperature range 20–150 c and the pressure range 0.1–35 mpa. *Journal of physical and chemical reference data*, 10(1):71–88, 1981.
- [32] Kyung Hwan Kim, Alexander Späh, Harshad Pathak, Fivos Perakis, Daniel Mariedahl, Katrin Amann-Winkel, Jonas A Sellberg, Jae Hyuk Lee, Sangsoo Kim, Jaehyun Park, et al. Maxima in the thermodynamic response and correlation functions of deeply supercooled water. *Science*, 358(6370):1589–1593, 2017.
- [33] A Korosi and BM Fabuss. Viscosities of binary aqueous solutions of NaCl, KCl, Na₂SO₄ and MgSO₄ at concentrations and temperatures of interest in desalination processes. *Journal of chemical and engineering data*, 13(4):548, 1968.
- [34] Anil Kumar. Mixture densities of aqueous potassium chloride with sodium chloride up to ionic strength 4.5 mol kg⁻¹ and at 298.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 33(2):198–199, 1988.
- [35] Taizo Kume and Mitsuru Tanaka. Concentrated solutions of electrolytes: viscosity. *Nippon Kagaku Zasshi*, 81:534, 1960.
- [36] Marc Laliberté. Model for calculating the viscosity of aqueous solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 52(2):321–335, 2007.
- [37] Sriramoji Manohar, Danuta Puchalska, and Gordon Atkinson. Pressure-volume-temperature properties of aqueous mixed electrolyte solutions: sodium chloride+ barium chloride from 25 to 140°C. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 39(1):150–154, 1994.
- [38] Frank J Millero, Faina Vinokurova, Marino Fernandez, and J Peter Hershey. Pvt properties of concentrated electrolytes. vi. the speed of sound and apparent molal compressibilities of nacl, na₂so₄, mgcl₂, and mgso₄

- 4 solutions from 0 to 100 c. *Journal of solution chemistry*, 16(4):269–284, 1987.
- [39] Frank J Millero, Gary K Ward, and Peter V Chetirkin. Relative sound velocities of sea salts at 25 c. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 61(6):1492–1498, 1977.
- [40] Osamu Mishima and H Eugene Stanley. Decompression-induced melting of ice iv and the liquid–liquid transition in water. *Nature*, 392(6672):164, 1998.
- [41] Filip Moučka, Ivo Nezbeda, and William R Smith. Molecular force field development for aqueous electrolytes: 1. incorporating appropriate experimental data and the inadequacy of simple electrolyte force fields based on lennard-jones and point charge interactions with lorentz–berthelot rules. *Journal of chemical theory and computation*, 9(11):5076–5085, 2013.
- [42] Ivo Nezbeda, Filip Moučka, and William R. Smith. Recent progress in molecular simulation of aqueous electrolytes: force fields, chemical potentials and solubility. *Molecular Physics*, 114(11):1665–1690, 2016.
- [43] Shuichi Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of chemical physics*, 81(1):511–519, 1984.
- [44] DJP Out and JM Los. Viscosity of aqueous solutions of univalent electrolytes from 5 to 95°C. *Journal of Solution Chemistry*, 9(1):19–35, 1980.
- [45] Gaël Pallares, Mouna El Mekki Azouzi, Miguel A González, Juan L Aragoes, José LF Abascal, Chantal Valeriani, and Frédéric Caupin. Anomalies in bulk supercooled water at negative pressure. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(22):7936–7941, 2014.
- [46] Michele Parrinello and Aneesur Rahman. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *Journal of Applied physics*, 52(12):7182–7190, 1981.
- [47] Michael Patra and Mikko Karttunen. Systematic comparison of force fields for microscopic simulations of nacl in aqueous solutions: diffusion, free energy of hydration, and structural properties. *Journal of computational chemistry*, 25(5):678–689, 2004.

BIBLIOGRAFÍA

- [48] SL Phillips. A technical databook for geothermal energy utilization. 1981.
- [49] Kenneth S Pitzer, J Christopher Peiper, and RH Busey. Thermodynamic properties of aqueous sodium chloride solutions. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 13(1):1–102, 1984.
- [50] Peter H Poole, Francesco Sciortino, Ulrich Essmann, and H Eugene Stanley. Phase behaviour of metastable water. *Nature*, 360(6402):324, 1992.
- [51] RW Potter, R Scott Babcock, and David L Brown. A new method for determining the solubility of salts in aqueous solutions at elevated temperatures. *J. Res. US Geol. Surv*, 5(3):389–395, 1977.
- [52] PSZ Rogers and Kenneth S Pitzer. Volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 11(1):15–81, 1982.
- [53] Lisa A Romankiw and I Ming Chou. Densities of aqueous sodium chloride, potassium chloride, magnesium chloride, and calcium chloride binary solutions in the concentration range 0.5-6.1 m at 25, 30, 35, 40, and 45°C. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 28(3):300–305, 1983.
- [54] Andreas Singraber, Tobias Morawietz, Jörg Behler, and Christoph Dellago. Density anomaly of water at negative pressures from first principles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 30(25):254005, 2018.
- [55] William R. Smith, Ivo Nezbeda, Jiří Kolafa, and Filip Moučka. Recent progress in the molecular simulation of thermodynamic properties of aqueous electrolyte solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 466:19 – 30, 2018.
- [56] Mónika Valiskó and Dezső Boda. The effect of concentration- and temperature-dependent dielectric constant on the activity coefficient of nacl electrolyte solutions. *The Journal of chemical physics*, 140(23):234508, 2014.
- [57] C Vega and JLF Abascal. Relation between the melting temperature and the temperature of maximum density for the most common models of water. *The Journal of chemical physics*, 123(14):144504, 2005.
- [58] Julianna Vincze, Mnika Valisk, and Dezső Boda. The nonmonotonic concentration dependence of the mean activity coefficient of electrolytes is a result of a balance between solvation and ion-ion correlations. *The Journal of chemical physics*, 133(15):154507, 2010.

- [59] Wolfgang Wagner and Andreas Pruß. The iapws formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *Journal of physical and chemical reference data*, 31(2):387–535, 2002.
- [60] Edward Wight Washburn and Clarence Jay West. *International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology*, volume 4. National Academies, 1928.

BIBLIOGRAFÍA

Capítulo 8

Conclusiones

El principal objetivo de este trabajo ha sido estudiar y comprender el comportamiento del agua. En la primera parte de la tesis se presenta el estudio de la nucleación de hielo bajo campos eléctricos. Mediante este estudio se ha calculado la termodinámica implicada en la formación del embrión de la fase estable, el polimorfo de hielo más estable, así como el comportamiento de la fase bulk metaestable.

En la segunda parte, se ha estudiado el agua en confinamiento. Esta segunda parte, dividida a su vez en dos trabajos diferentes, describe la estructura y la dinámica del agua confinada entre placas rígidas e hidrofóbicas y nanotubos, ambos de grafeno.

En estos trabajos se han reportado para un amplio rango de temperaturas los perfiles de densidad, enlaces de hidrógeno, el coeficiente de difusión y la viscosidad de cada sistema. Además, mediante estos estudios se ha demostrado que la aproximación de Green-Kubo para el cálculo de la viscosidad no funciona para sistemas confinados mientras que la ecuación de Stokes-Einstein responde correctamente a la relación con la difusión y a la recuperación del valor de viscosidad en el caso límite. Por último, se ha demostrado cómo el confinamiento extremo afecta a la pérdida de la estructura de bulk, así como a la difusión del agua.

En la última parte de esta tesis se ha trabajado con agua salada utilizando para ello un nuevo force-field para disoluciones de cloruro sódico en agua TIP4P/2005. En este proceso se han calculado los máximos en las propiedades de respuesta como la capacidad calorífica a volumen y a presión constantes (C_V y C_p respectivamente) o la compresibilidad isoterma (κ_T).

Mediante este trabajo se ha corroborado el modelo para las soluciones saladas al mostrar concordancia con las medidas experimentales de la velocidad del sonido a presiones negativas y de subenfriamiento.

8. Conclusiones

Apéndice A

Tasas de nucleación y velocidad de crecimiento de cristal en la transición líquido-sólido bajo campos eléctricos

En el texto principal, hemos estudiado mediante simulaciones numéricas el efecto de un campo eléctrico constante (DC) en la temperatura de fusión, T_m , la nucleación y la tasa de crecimiento de los hielos I_h y I_{cf} del modelo de agua TIP4P/ICE, usando la coexistencia directa, el Mold Integration y el método de Seeding. Aquí, presentamos los resultados de la T_m de hielo I_h y I_c/I_{cf} a partir de los cálculos de energía libre del modelo TIP4P/2005, para verificar la consistencia de nuestros resultados y estudiar la dependencia de la polarización del hielo I_c/I_{cf} con respecto al campo aplicado. También se detallan los criterios elegidos para determinar la cantidad de moléculas de agua en un cluster crítico de hielo, y estudiamos la T_m y la tasa de crecimiento de hielo I_h utilizando el modelo de agua TIP4P/2005, con el fin de demostrar que los resultados presentados en el el texto principal no dependen del modelo de agua utilizado. Además, explicamos en detalle el método numérico utilizado para determinar las tasas de crecimiento. Finalmente, estudiamos el efecto de aplicar un campo eléctrico dependiente del tiempo (AC) en la temperatura de fusión del hielo I_h utilizando el modelo TIP4P/ICE.

A.1. Temperatura de fusión del hielo I_c/I_{cf} obtenida mediante la integración Gibbs-Duhem con movimientos orientacionales en la fase de hielo

Previamente [5], se ha demostrado que, en ausencia del campo, la fase de hielo ordenada por protón I_h (hielo XI) tiene un punto de fusión de aproximadamente 20-30K por debajo del punto de fusión del hielo I_h porque carece de la contribución de Pauling a la energía libre. Lo mismo debería ocurrir con el hielo I_{cf} y, con campo eléctrico cero, debería tener una T_m mucho más baja que el hielo I_c y I_h . Sin embargo, nuestras simulaciones de coexistencia directa dan como resultado la misma T_m para los hielos I_c , I_h y I_{cf} , a campo eléctrico cero. De hecho, cualquier simulación de coexistencia directa utilizando un polimorfo de hielo con ordenamiento de protón como semilla cristalina tendrá punto de fusión del homólogo desordenado de protones. Por ejemplo, a partir de simulaciones de coexistencia directa a campo cero de los hielos I_{cf} , XI y IX, se obtendrá la temperatura de fusión de los hielos I_c (este trabajo), hielo I_h y hielo III [5], respectivamente. En resumen, para valores bajos del campo eléctrico, nuestras simulaciones de coexistencia directa están obteniendo el punto de fusión del hielo I_c (aunque usamos una semilla de hielo I_{cf}). Sin embargo, para dos campos muy grandes, la técnica de coexistencia directa da el punto de fusión del hielo I_{cf} , que es la fase estable en estas condiciones.

Para determinar la temperatura de fusión del hielo I_c/I_{cf} a valores bajos de campo eléctrico, realizamos simulaciones de Gibbs-Duhem Monte Carlo de coexistencia entre el hielo I_c/I_{cf} y el agua líquida. En estas simulaciones, las moléculas de agua en la fase de hielo pueden orientarse con el campo mientras satisfagan las reglas de Bernal-Fowler en todo momento [4, 8, 11]. Estas simulaciones se realizaron en un trabajo anterior [2] utilizando algoritmos de bucle rotacional [12] para el modelo de agua TIP4P/2005. La curva de coexistencia I_c/I_{cf} -líquido obtenida con estas simulaciones se muestra en la figura A.1. Dado que las temperaturas de fusión del modelo TIP4P/2005 ($T_{m0} = 250 \pm 1$ K) y la del modelo TIP4P/ICE ($T_{m0} = 270 \pm 1$ K) en ausencia de campo son diferentes, representamos el cambio de temperatura de fusión como una función del campo aplicado como $\Delta T_m(E) = T_m(E) - T_{m0}$, donde $T_m(E)$ es la temperatura de fusión con el campo y T_{m0} en ausencia del campo. En la Fig. A.1, se muestra $\Delta T_m(E)$ en función del valor del campo eléctrico para hielo I_h (símbolos azules) y hielo I_c/I_{cf} (símbolos rojos) para el modelo TIP4P/ICE a partir de simulaciones de coexistencia directa (este trabajo)

y para ice I_h (línea azul discontinua) y ice I_c/I_{cf} (línea roja discontinua) para el modelo TIP4P/2005 de la integración Gibbs-Duhem Monte Carlo. Los valores de ΔT_m de hielo I_h y hielo I_c/I_{cf} para ambos modelos obtenidos por ambos métodos son similares en el rango de campos estudiados. Esto nos da la seguridad de que las curvas de coexistencia de los hielos I_h y I_c/I_{cf} obtenidas por coexistencia directa y presentadas en el texto principal son correctas.

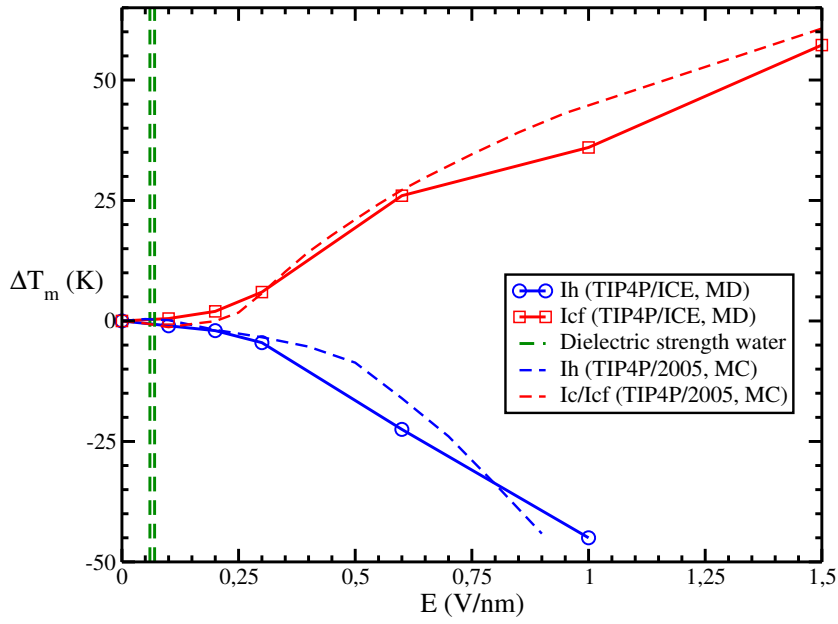


Figura A.1: Desplazamiento de la temperatura de melting ($\Delta T_m(E) = T_m(E) - T_{m0}$) del hielo I_h (símbolos azules) y del hielo I_c/I_{cf} (símbolos rojos) del modelo TIP4P/ICE en simulaciones de coexistencia directa. También se presentan las del hielo I_h (líneas azules discontinuas) y hielo I_c/I_{cf} (líneas rojas discontinuas) del modelo TIP4P/2005 en cálculos de energía libre de Monte Carlo en función del campo eléctrico aplicado E . Todas las simulaciones son a 1 bar. Las líneas verdes discontinuas indican el rango de los valores experimentales reportados de la fuerza dieléctrica del agua ($E=0.06 - 0.07$ V/nm).[9]

A.2. Polarización del hielo I_c

En nuestras simulaciones de coexistencia directa, para campos mayores de 0.3 V/nm, observamos una polarización muy alta en el hielo obtenido

de la congelación del líquido en contacto con una semilla de hielo I_{cf} , y el punto de fusión obtenido fue siempre mayor que el obtenido utilizando una semilla de hielo I_c (con desorden de protón y polarización cero en la configuración inicial). Eso significa claramente que el hielo I_{cf} es más estable que los hielos I_c y I_h para campos mayores de 0.3 V/nm y es la fase estable a T y la presión ambientes para estos valores del campo. Sin embargo cuando utilizando campos más pequeños que 0.15 V/nm, encontramos que el hielo que crece de la semilla de hielo I_{cf} era hielo I_c (con desorden de protón y solamente polarización parcial). Así, para valores bajos de campo, la técnica de coexistencia directa permite obtener el punto de fusión del hielo I_c (más bien el punto de fusión del hielo I_{cf}). Se ha demostrado en el trabajo anterior [1] que, en ausencia del campo, las energías libres y los puntos de fusión de los hielos I_c y I_h son prácticamente idénticos para los modelos TIP4P. Eso explica la similitud de los puntos de fusión de los hielos I_{cf} y I_h para valores bajos del campo. Dentro de nuestra barra de error, la temperatura de fusión del hielo I_h y del hielo I_{cf} es la misma y se mantiene constante hasta $E \approx 0,15$ V/nm .

Teóricamente, para el hielo I_{cf} a 270 K, que es la temperatura de fusión del hielo I_c en el modelo de agua TIP4P/ICE a 1 bar en ausencia de campo eléctrico, se necesitaría un campo de al menos 0.6 V/nm para alinear todas las moléculas de agua del hielo I_c en la dirección del campo para que la disminución de entalpía causada por la energía de polarización (en el TIP4P/ICE, el dipolo molecular es 2.43 D) compense la pérdida de entropía orientacional dada por la contribución de Pauling, $RT \ln(3/2)$. Sin embargo, a medida que la magnitud del campo se aleja de cero, algunas de las orientaciones moleculares que son igualmente probables para el hielo I_c en $E = 0$ V/nm tendrán una penalización energética y la magnitud de la contribución entrópica debería disminuir. Por lo tanto, uno esperaría que el valor del campo eléctrico en el que las moléculas del hielo se alinean completamente con el campo debe estar entre 0 y 0.6 V/nm. Con el fin de aclarar por completo cuál es el polimorfo de hielo I_c más estable para cada valor del campo, se realizaron simulaciones de Monte Carlo de hielo I_c y hielo I_{cf} (512 moléculas) bajo un campo eléctrico externo a la temperatura de fusión correspondiente obtenida por simulaciones de coexistencia directa, representada con una línea roja en la Fig. A.1. Las simulaciones se llevan a cabo en el colectivo NpT, utilizando el barostato Parrinello-Rahman. Las interacciones coulómicas se calculan utilizando la técnica de suma de Ewald con “conducting boundary conditions”. Tanto Lennard-Jones como la contribución al espacio real de las interacciones de Coulomb se truncan a 8.5 Å, y se agregan las correcciones de largo alcance del potencial LJ. Con el fin de muestrear de manera eficiente la reorientación de las moléculas de agua dentro del hielo desordenado

de protón, se han implementado algoritmos de bucle rotacional. [12] En la figura A.2, se muestra la polarización de equilibrio del hielo en función del campo. Las simulaciones a partir de condiciones iniciales desordenadas de protón (hielo I_c) y de condiciones totalmente alineadas (hielo I_{cf}) producen las mismas estructuras de equilibrio y polarización, como se esperaba. Para campos mayores a 0.3 V/nm, la polarización del hielo casi alcanza la saturación total, lo que significa que la fase de hielo más estable para esos valores de campo es I_{cf} (la polarización de una fase de hielo cúbico totalmente orientada es igual a $\rho\mu N_A \approx 0,25 \text{ Cm}^{-2}$, donde ρ es la densidad del hielo I_c , μ es el momento dipolar de la molécula de agua en el modelo TIP4P CE y N_A es la constante de Avogadro). Este resultado justifica la elección de hielo I_{cf} en nuestro estudio de congelación y crecimiento de cristales de hielo a 0.3 V/nm, que se muestra en el texto principal.

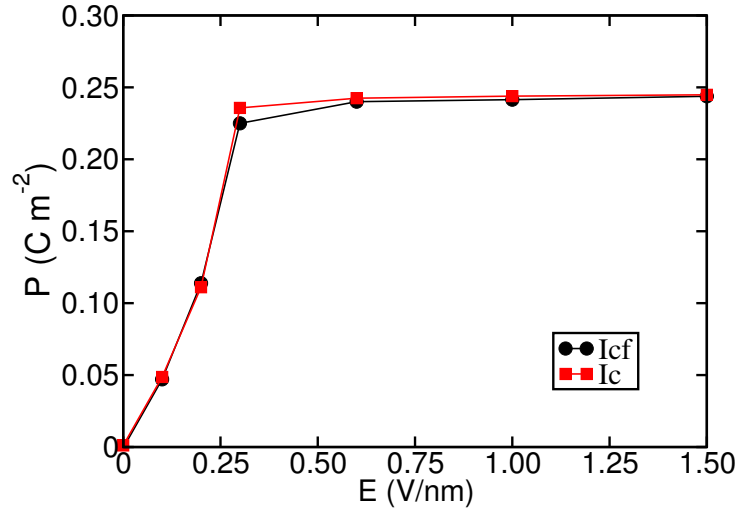


Figura A.2: Polarización del hielo I_c/I_{cf} en función del valor del campo aplicado, de simulaciones de Monte Carlo en equilibrio para el modelo TIP4P/ICE a la temperatura de coexistencia, para configuraciones iniciales de hielo I_c (rojo) y hielo I_{cf} (negro).

A.3. Estimación del número de moléculas en el cluster

Como se muestra en la Ref.[7], para evaluar el número de partículas en el cluster, las etiquetamos como líquidas o sólidas de acuerdo con un umbral $\langle q_{6t} \rangle$ [10], sensible al orden local. El umbral $\langle q_{6t} \rangle$ se elige para minimizar la

probabilidad de etiquetado incorrecto de las moléculas, es decir, la probabilidad de etiquetar erróneamente partículas en el líquido bulk como sólido tiene que ser la misma que la probabilidad de etiquetar erróneamente partículas en el sólido como líquido. El umbral óptimo no solo cambia con la temperatura, sino que también depende de la estructura cristalina en estudio, como se muestra en la Fig. A.3.

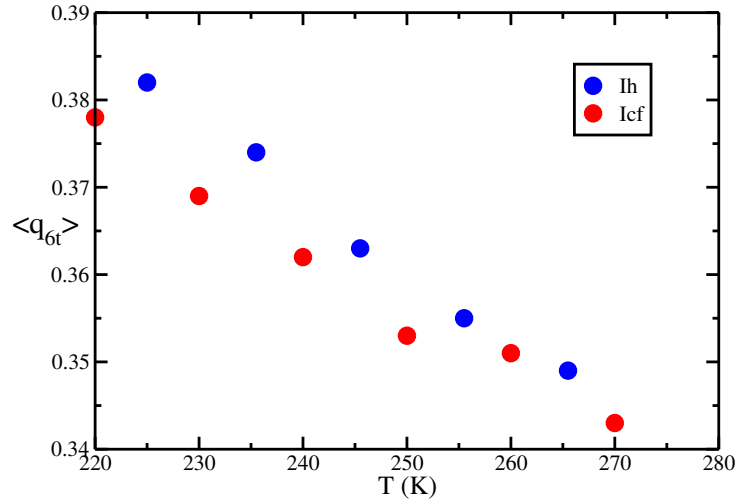


Figura A.3: Valor del umbral del parámetro de orden $\langle q_{6t} \rangle$ utilizado para determinar el número de moléculas en un cluster de hielo en función de la temperatura para los hielos I_h y I_{cf} .

A.4. Cálculo de la tasa de crecimiento del cluster

Para el cálculo de las tasas de crecimiento del cristal, realizamos simulaciones de coexistencia directa a temperaturas por debajo de $T_m(E)$ (la temperatura de fusión depende del campo), de modo que podamos evaluar la tasa de crecimiento en función del supercooling $\Delta T = T_m - T$. Rozmanov y colaboradores [13] introdujeron un enfoque muy detallado para calcular la tasa de crecimiento, en el que la posición de la interfaz hielo-agua se determina cuidadosamente a cada paso del tiempo mediante la transformación de Fourier del perfil de densidad a lo largo de la dirección perpendicular a la interfaz en crecimiento. Aquí, seguimos un enfoque mucho más simple, evaluando la cantidad de hielo y agua siguiendo la energía potencial total U del

sistema en función del tiempo. Un ejemplo de la evolución de U con el tiempo durante el crecimiento del cristal se muestra en la Fig. A.4.

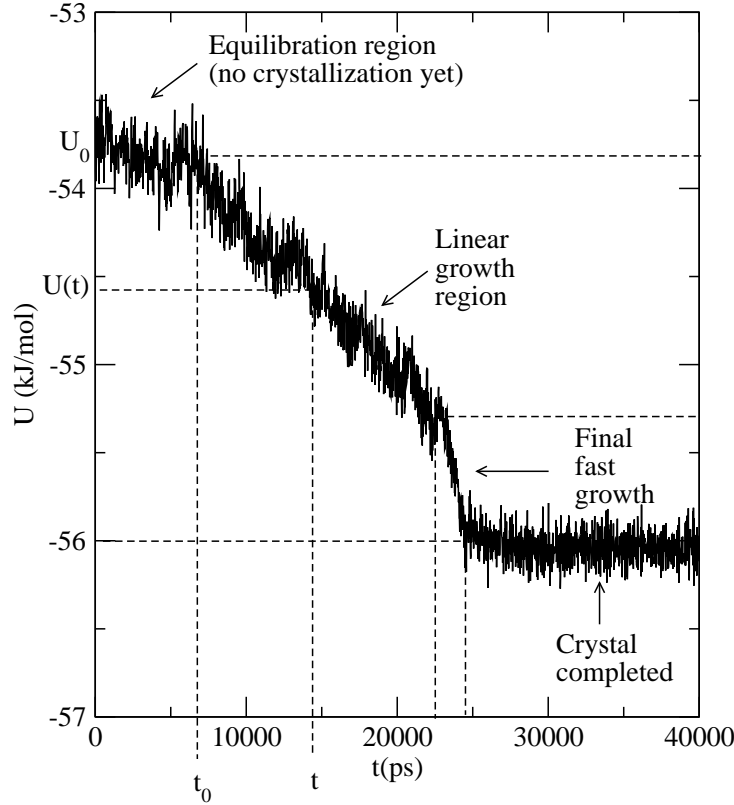


Figura A.4: Evolución temporal de la energía potencial durante una simulación de coexistencia líquido-hielo en la cual la cristalización tiene lugar, mostrando cuatro regímenes diferentes.

Después de un equilibrio inicial de algunas decenas de picosegundos (durante el cual el sistema adapta su densidad y energía al E aplicado), hay una región de decaimiento lineal correspondiente al crecimiento de hielo I_h a una velocidad constante. A continuación, se observa una región de decaimiento muy rápida, correspondiente a las etapas finales del crecimiento del cristal (cuando los dos frentes de crecimiento están muy cerca entre sí a través de las condiciones periódicas), se observa en esa región, que las pocas moléculas líquidas restantes están confinadas entre los dos frentes de crecimiento y tienden a formar parte del cristal mucho más rápidamente. Finalmente, la cristalización de la caja de simulación se completa y la energía potencial es constante. Para el cálculo de la tasa de crecimiento del cluster,

el procedimiento es el siguiente:

1. Desde la región de crecimiento lineal de U (ver la figura A.4, seleccionando cualquier par de puntos (t_0, U_0) y $(t, U(t))$, el número total de moléculas de agua que se convierten en hielo durante $\Delta t = t - t_0$ se puede calcular como:

$$n_{I_h}(t) = \frac{U_0 - U(t)}{\Delta U_m(T, E)} \quad (\text{A.1})$$

donde $\Delta U_m(T, E)$ es el cambio de la energía de melting.

2. Para calcular $\Delta U_m(T, E) = U_w(T, E) - U_{I_h}(T, E)$, lanzamos dos sets de simulaciones separadas de agua pura ($U_w(T, E)$) y hielo I_h ($U_{I_h}(T, E)$) (eligiendo una configuración de hielo I_h con desorden de protón y polarización no permanente). La expresión para $\Delta U_m(T, E)$ no incluye la contribución de la interfaz a la energía potencial, que se puede descartar de forma segura en nuestras simulaciones porque el número de moléculas interfaciales permanece constante a lo largo de la simulación (excepto en los pasos finales que no se consideran en nuestro cálculo de la velocidad de crecimiento). Un enfoque similar para el cálculo de las tasas de crecimiento de los cristales se ha propuesto recientemente, utilizando el volumen molar de las diferentes fases en lugar de la energía potencial [3].
3. Habiendo calculado $n_{I_h}(t)$ y conociendo la densidad del hielo I_h $\rho_{I_h}(T, E)$ a la misma T y E que en las simulaciones, calculamos el volumen de hielo formado durante Δt como $V_{I_h}(t) = \frac{n_{I_h}(t) \cdot PM_w}{N_a \cdot \rho_{I_h}(T, E)}$, donde PM_w es el peso molecular del agua y N_a es la constante de Avogadro.
4. La cantidad de hielo que crece durante Δt puede calcularse como

$$L_{I_h}(t) = \frac{V_{I_h}(t)}{2\langle A(T, E) \rangle} \quad (\text{A.2})$$

donde $\langle A(T, E) \rangle$ es el área de superficie promedio del plano de hielo en crecimiento (en el colectivo anisotrópico NpT donde se llevan a cabo las simulaciones, las dimensiones de la caja fluctúan) y el factor 2 se utiliza para explicar los dos frentes de crecimiento opuestos.

5. Finalmente la tasa de crecimiento del cristal u se obtiene de la pendiente del $L_{I_h}(t)$. En cuanto a la precisión, las fracciones iniciales y finales

del 20 % de la región de decaimiento lineal se descartan. Al tomar la derivada de $L_{I_h}(t)$, estamos eliminando efectivamente la energía interfacial, cuya contribución se supone que es constante y está presente en todo momento en la región de descomposición lineal de la energía potencial.

A.5. Tasa de crecimiento cristalino para el TIP4P/2005

Aquí mostramos tasas de crecimiento de cristal solo para hielo I_h . Para cada magnitud y dirección del campo eléctrico, diferentes supercoolings $\Delta T = T_m(E) - T$ se han estudiado (desde $\Delta T=2$ K hasta $\Delta T=16.5$ K). Se han lanzado diez simulaciones independientes de 20-40 ns para cada caso, lo cual es suficiente para lograr la cristalización completa del sistema y calcular la tasa de crecimiento del cristal. La dirección de crecimiento es x , y el campo eléctrico se ha aplicado a lo largo de las direcciones y y z , ambas paralelas a la superficie en crecimiento (ver la figura 1 en el texto principal).

En la Fig. A.5 (paneles central y derecho) las tasas de crecimiento en los campos aplicados paralelos a la superficie de crecimiento se muestran y comparan con las tasas en ausencia del campo (x es la dirección de crecimiento, perpendicular al plano prismático secundario, y y y z son las direcciones a lo largo de las cuales se aplica el campo eléctrico, perpendicular a los planos basal y prismático, respectivamente).

Para el campo más bajo ($E = 0.1$ V/nm), las tasas de crecimiento son casi indistinguibles de aquellas en ausencia de campo, porque el campo no es lo suficientemente fuerte como para inducir alguna orientación a las moléculas de agua y, por lo tanto, pueden incorporarse al cristal que crece tan fácilmente como si no hubiera campo. Sin embargo, a valores mayores de campo, la tasa de crecimiento disminuye de forma monótona, hasta un factor de tres con respecto a la tasa sin campo y al mismo supercooling, independientemente de la dirección del campo aplicado (prismático y basal), siempre que sea paralelo a la superficie de crecimiento (secundaria prismática). La tasa de crecimiento máxima se obtiene con el subenfriamiento entre 8 y 12 K en ausencia de campo. Al aumentar los valores del campo aplicado, el máximo se desplaza levemente a supercoolings menores.

Como se muestra en la figura A.1, la temperatura de fusión del hielo I_h disminuye con el valor del campo eléctrico. Dado que las tasas de crecimiento se analizan en función del supercooling con respecto a $T_m(E)$, que depende de E , el mismo supercooling para dos valores diferentes del campo eléctrico no corresponde a la misma temperatura absoluta. Por ejemplo, un subenfriamiento de $\Delta T = 12$ K para un campo eléctrico de $E = 0,1$ V/nm, con

A. Tasas de nucleación y velocidad de crecimiento de cristal en la transición líquido-sólido bajo campos eléctricos

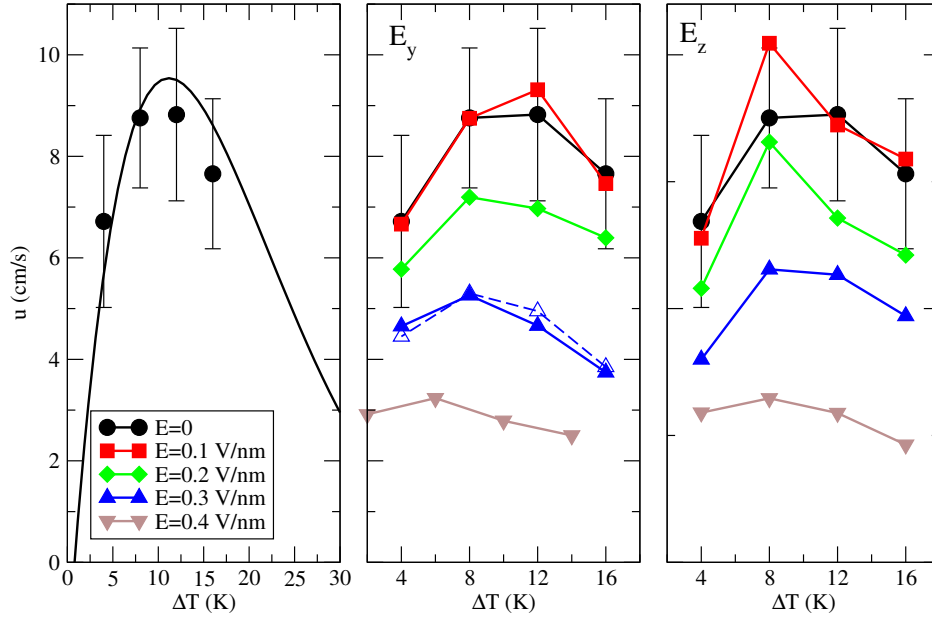


Figura A.5: Panel de la izquierda: Tasa de crecimiento cristalino del hielo I_h a lo largo del plano prismático secundario sin campo para el modelo TIP4P/2005. Línea (datos de Rozmanov y Kusalik[14]) para el mismo plano, los símbolos coloreados representan este trabajo. Paneles central y derecho: Tasa de crecimiento frente a ΔT para campos eléctricos de distinta magnitud aplicados paralelamente al plano de crecimiento del cristal (ejes y y z respectivamente), para el modelo TIP4P/2005. Los símbolos vacíos muestran un caso ($E_y = 0,3$ V/nm) calculado con el modelo TIP4P/ICE.

una temperatura de fusión de 249 ± 1 K, da como resultado una temperatura absoluta de 237 K, mientras que el mismo supercooling para un campo de $E = 0,3$ V/nm, que tiene $T_m = 245 \pm 1$ K, corresponde a una temperatura absoluta de 233 K. A temperaturas más bajas, la constante de autodifusión de las moléculas de agua disminuye y, dado que las moléculas deben difundir distancias más largas que su propio diámetro para alcanzar la interfaz de crecimiento y convertirse en parte del cristal, estas diferencias de temperatura afectan las tasas de crecimiento del hielo y pueden interferir con el efecto del campo eléctrico.

Para eliminar el efecto de T y destacar el efecto del campo eléctrico, calculamos la tasa de crecimiento de cristal *normalizado* u^* , reescalando las tasas de crecimiento obtenidas en las simulaciones con la relación de los coeficientes de autodifusión de las moléculas de agua a $T = 246$ K sin campo (el supercooling más bajo medido en ausencia de campo se toma como estado

A.6. Temperatura de melting del TIP4P/ICE bajo un campo eléctrico dependiente del tiempo

de referencia) y la temperatura absoluta correspondiente a un supercooling dado con el campo aplicado:

$$u^*(T, E) = u(T, E) \frac{D(246\text{K}, 0\text{V/nm})}{D(T, E)} \quad (\text{A.3})$$

Los coeficientes de difusión se calculan en las simulaciones de agua líquida.

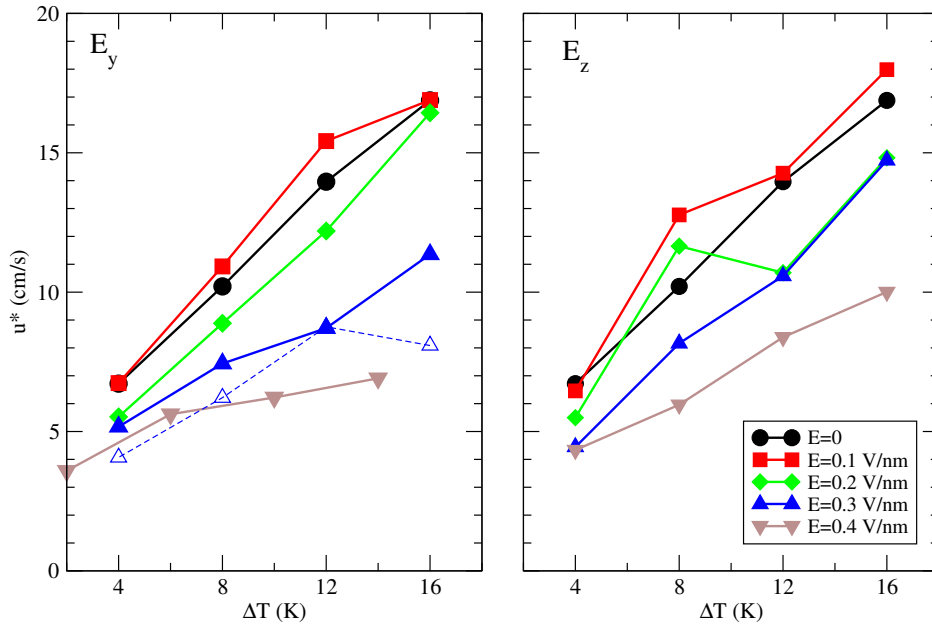


Figura A.6: Dependencia de la tasa de crecimiento de cristal *normalizada* con el supercooling y con el valor del campo eléctrico aplicado paralelamente a la superficie de crecimiento en la dirección y (panel de la izquierda, prismático) y la dirección z (panel derecho, basal).

En la Fig. A.6 se muestran los valores normalizados de la tasa de crecimiento para campos eléctricos aplicados paralelamente a la interfaz en crecimiento. La tasa de crecimiento crece de manera monótona con el supercooling y disminuye con el aumento de E .

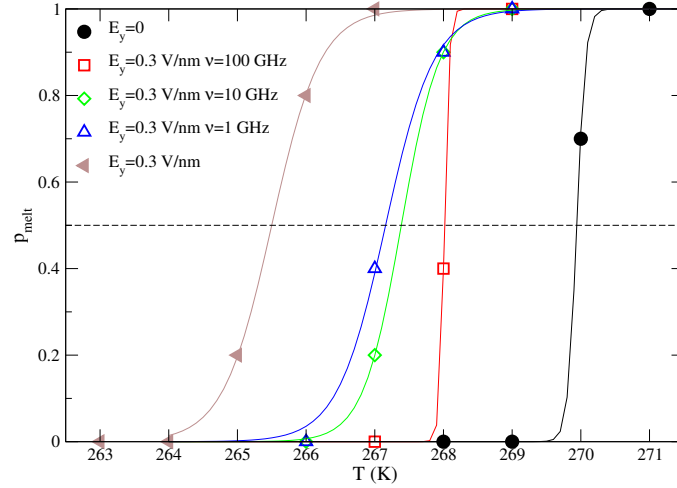


Figura A.7: Probabilidad de fusión en función de T del TIP4P/ICE a diferentes E . Las líneas son los ajustes de la ec. A.4 a los resultados de la simulación obtenidos para campos eléctricos $E=0$ V/nm y $E=0.3$ V/nm, siendo el último aplicado a las frecuencias indicadas en la leyenda.

A.6. Temperatura de melting del TIP4P/ICE bajo un campo eléctrico dependiente del tiempo

Hemos investigado el efecto de la frecuencia de campos eléctricos (0.3 V/nm) en la temperatura de fusión T_m del hielo I_h utilizando el modelo TIP4P/ICE. La amplitud se ha elegido de modo que la polarización de equilibrio alcanzada por el agua líquida a la temperatura de fusión sea aproximadamente el 60 % de la polarización máxima total que se lograría bajo un campo eléctrico de amplitud infinita (es decir, si todas las moléculas de agua estuvieran completamente alineadas con el campo).

El rango de frecuencias ha sido elegido considerando la respuesta dependiente del tiempo del agua líquida con campo estático de 0.3 V/nm. En tales simulaciones, la polarización crece exponencialmente con respecto al tiempo, con un tiempo de relajación característico de 94 ps. Por lo tanto, el rango de frecuencia se ha elegido alrededor de $\nu_0 = 1/100ns = 10GHz$. Se han estudiado valores de frecuencia de 1, 10 y 100 GHz.

Para la determinación de T_m , hemos seguido un método probabilístico como en la Ref. [6]. Primero, para cada frecuencia, se elige un conjunto de valores de T alrededor del valor esperado de T_m . Luego, para cada valor de

A.6. Temperatura de melting del TIP4P/ICE bajo un campo eléctrico dependiente del tiempo

T , se ejecutan diez simulaciones independientes de coexistencia directa, utilizando diferentes semillas de números aleatorios, durante el tiempo suficiente para asegurar la fusión completa o la cristalización de la caja de simulación. Finalmente, la probabilidad de fusión se calcula en cada T como el número de simulaciones que terminaron en agua líquida dividido por el número total de simulaciones a cada temperatura, y el valor de T_m se determina a partir de un ajuste de la probabilidad dada por la siguiente expresión:

$$p_{melt}(T) = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{T-T_m}{A}\right)} \quad (\text{A.4})$$

Donde A es una medida del ancho de la región alrededor de la temperatura de fusión donde cualquier run puede fundir o cristalizar. Este método es más preciso pero tiene un costo computacional mucho más alto que el método utilizado para la determinación de T_m en el texto principal.

En la figura A.7, se muestran las probabilidades resultantes con los ajustes de la ecuación A.4 (cuyos parámetros se reportan en la tabla A.1).

Cuadro A.1: Parámetros de la ec. A.4 para el TIP4P/ICE a 1 bar, bajo campos externos (continuos, DC) y alternos (AC) (estos a diferentes frecuencias). El error en T_m es menor de 0.5 K.

E_y (V/nm)	ν (GHz)	T_m (K)	A (K)
0	-	270	0.08
0.3	100	268.0	0.04
0.3	10	267.5	0.28
0.3	1	267.0	0.35
0.3	DC	265.5	0.35

Se observa un cambio de aproximadamente 4 K con respecto al sistema sin ningún campo cuando se aplica un campo DC de 0.3 V/nm, de acuerdo con la Fig. A.1. Los cambios en T_m observados con campos AC dependientes del tiempo son menos pronunciados que para DC. Este comportamiento se puede entender comparando las frecuencias de los campos AC aplicados con el tiempo de relajación característico del agua líquida (≈ 100 ps). Por un lado, un campo de AC mucho más lento que el inverso del tiempo de relajación del dipolo molecular (~ 10 GHz) permitiría a las moléculas de agua orientarse y seguir sin problemas todos los cambios en el campo eléctrico. Por lo tanto, para los campos de AC de frecuencias mucho menores que 1 GHz, se espera que el cambio en T_m sea el mismo que el causado por un campo de DC de la misma magnitud. Por otro lado, en un campo AC muy rápido (con una

A. Tasas de nucleación y velocidad de crecimiento de cristal en la transición líquido-sólido bajo campos eléctricos

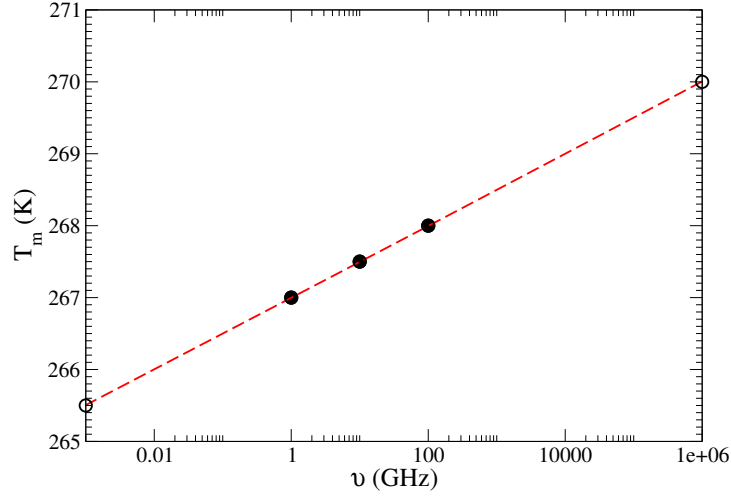


Figura A.8: Temperatura de melting del hielo I_h en función de la frecuencia para el modelo TIP4P/ICE a $E=0.3$ V/nm. Los puntos de fusión bajo campos eléctricos y en ausencia de campo (mostrado con símbolos vacíos) se han asignado a las frecuencias 10^{-3} GHz y 10^6 GHz, respectivamente.

frecuencia mucho mayor que 100 GHz), las moléculas no tendrían tiempo para seguir los cambios inducidos por el campo: por esta razón, se espera que la temperatura de fusión sea la misma que si no hubiera campo eléctrico.

En la Fig. A.8, se muestran los valores de T_m en función de la frecuencia de un campo eléctrico de amplitud de 0.3 V/nm. Por simplicidad, al punto de fusión en un campo estático se le asignó una frecuencia artificialmente baja de 10^{-3} GHz, mientras que al punto de fusión en ausencia de campo se le asignó una frecuencia de 10^6 GHz. Los puntos resultantes se muestran en una línea recta en una representación semi-logarítmica, y están bien ajustados por una potencia baja con una dependencia de la frecuencia muy débil (exponente $8.1e-4$). Curiosamente, cuando la frecuencia es aproximadamente igual al inverso del tiempo característico de relajación dipolar (*es decir*, 92 ps), el punto de fusión es la media de los valores de T_m sin campo y con un campo estático.

Bibliografía

- [1] J. L. Aragones, L. G. MacDowell, J. I. Siepmann, and C. Vega. Phase diagram of water under an applied electric field. *Phys. Rev. Lett.*, 107(15):155702, oct 2011.
- [2] J. L. Aragones, L. G. MacDowell, and C. Vega. Dielectric constant of ices and water: A lesson about water interactions. *J. Phys. Chem. A*, 115(23):5745–5758, jun 2011.
- [3] Ronald Benjamin and Jürgen Horbach. Crystal growth kinetics in lennard-jones and weeks-chandler-andersen systems along the solid-liquid coexistence line. *The Journal of Chemical Physics*, 143(1):014702, jul 2015.
- [4] John D Bernal and Ralph H Fowler. A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. *The Journal of Chemical Physics*, 1(8):515–548, 1933.
- [5] M. M. Conde, M. A. Gonzalez, J. L. F. Abascal, and C. Vega. Determining the phase diagram of water from direct coexistence simulations: The phase diagram of the TIP4p/2005 model revisited. *The Journal of Chemical Physics*, 139(15):154505, oct 2013.
- [6] Jorge R. Espinosa, Eduardo Sanz, Chantal Valeriani, and Carlos Vega. On fluid-solid direct coexistence simulations: The pseudo-hard sphere model. *The Journal of Chemical Physics*, 139(14):144502, 2013.
- [7] Jorge R. Espinosa, Carlos Vega, Chantal Valeriani, and Eduardo Sanz. Seeding approach to crystal nucleation. *The Journal of Chemical Physics*, 144(3):034501, jan 2016.
- [8] John L Finney. The water molecule and its interactions: the interaction between theory, modelling, and experiment. *Journal of Molecular Liquids*, 90(1-3):303–312, 2001.

BIBLIOGRAFÍA

- [9] W. H. Haynes and D. R. Lide. *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 2011.
- [10] Wolfgang Lechner and Christoph Dellago. Accurate determination of crystal structures based on averaged local bond order parameters. *The Journal of Chemical Physics*, 129(11):114707, sep 2008.
- [11] V Petrenko and RW Whitworth. *Physics of ice*. oxford univ, 2002.
- [12] Steven W Rick and ADJ Haymet. Dielectric constant and proton order and disorder in ice ih: Monte carlo computer simulations. *The Journal of chemical physics*, 118(20):9291–9296, 2003.
- [13] Dmitri Rozmanov and Peter G Kusalik. Temperature dependence of crystal growth of hexagonal ice (i h). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(34):15501–15511, 2011.
- [14] Dmitri Rozmanov and Peter G. Kusalik. Anisotropy in the crystal growth of hexagonal ice, ih. *The Journal of Chemical Physics*, 137(9):094702, 2012.

Agua en confinamiento: Métodos numéricos y resultados experimentales

En el texto principal del capítulo hemos calculado las propiedades estructurales (los perfiles de densidad y el número de enlaces de hidrógeno) así como las propiedades de transporte (viscosidad y coeficiente de difusión). Estos resultados se obtuvieron para dos tipos de interacción carbono-agua, un tipo hidrofóbico y otro superhidrofóbico. En la primera parte de este apéndice mostramos cómo seleccionamos estas interacciones utilizando para ello las referencias bibliográficas y comprobando el ángulo de contacto agua-pared.

En el siguiente apartado se explica con más detalle la ecuación utilizada para el cálculo de la difusión en sistemas confinados dependiente de la distancia a la pared B.2. Por último se muestran las medidas experimentales llevadas a cabo mediante RMN para estimar la difusión de agua confinada en nanotubos de carbono.

B.1. Ángulo de contacto

Con el fin de cuantificar la hidrofobicidad, calculamos el ángulo de contacto de una gota de agua líquido ubicada en una superficie plana. Como en un análisis experimental de gota [7], preparamos una gota líquida que contiene 200 moléculas de agua y la ubicamos en la parte superior de una superficie de carbono rígida y plana. Dependiendo de si la superficie es hidrofóbica (h) o superhidrofóbica (sh), la superficie estará “parcialmente húmeda” como se puede observar en la figura B.1-a o seca en la figura B.1-b.

A continuación, estimamos el ángulo de contacto entre la gota y la superficie. Después de haber equilibrado el sistema durante 2 ns, medimos el ángulo de contacto proyectando en el plano $X - Y$ las moléculas de agua y

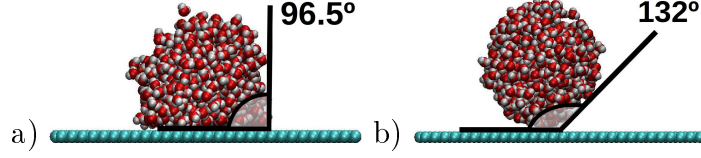


Figura B.1: Representaciones de las gotas de líquido sobre una superficie plana. Los átomos de carbono se presentan como esferas de color cyan y las moléculas de agua en rojo y blanco (rojo para el oxígeno y blanco para el hidrógeno). (a) Interacción hidrofóbica agua-pared usando ε_{co}^h (b) interacción super-hidrofóbica utilizando ε_{co}^{sh} . Los números indican los ángulos de contacto.

las coordenadas de los átomos de carbono: definiendo la línea formada por las moléculas más externas en la gota en contacto con la superficie (una línea definida en el plano de los átomos de carbono), medimos el ángulo entre ellas. Para tener más estadística, hemos utilizado las coordenadas de todas las moléculas en 10 trayectorias independientes a la misma temperatura, promediando el resultado final. Con este método, hemos estimado el ángulo de contacto para el caso hidrofóbico siendo éste 96.5° que indica un ligero carácter hidrofóbico de la superficie, de manera similar al utilizado por Hummer et al.[4], Moskowitz et al.[11] y Köhler et al [6] ($\varepsilon = 0.2703$ kJ/mol).

En el sistema super-hidrofóbico, donde ε_{co}^{sh} is 0.047 kJ/mol, obtuvimos un ángulo de contacto de $\approx 132^\circ$, mucho mayor que 90° .

B.2. Relación Stokes-Einstein para sistemas confinados

Aquí consideramos un líquido confinado entre dos placas situadas a una distancia d , asumiendo una condición de deslizamiento perfecto (libre de estrés) en las paredes, y una viscosidad isotrópica y homogénea η . Obtenemos una expresión para el coeficiente de autodifusión promedio paralelo a las paredes. Para ello, seguimos el enfoque descrito en la referencia [13], con la única diferencia que nosotros consideramos paredes “stress-free”.

Definimos la posición z en función de las posiciones de las placas $z = 0$ y d . La difusión local $D_{\parallel}(z)$ se puede relacionar a la desplazamiento local $\mu_{\parallel}(z)$ a través de la relación de Einstein [2]: $D_{\parallel}(z) = k_B T \mu_{\parallel}(z)$. La movilidad se puede calcular en el marco de la hidrodinámica continua. En bulk, la predicción estándar de Stokes $1/\mu_{\parallel}^{\text{bulk}} = 3\pi\eta\sigma_h$ se puede utilizar para definir el diámetro efectivo de las partículas σ_h , ver tabla B.2. En confinamiento, el desplazamiento se modifica debido a la fricción con las paredes. Cuando la

distancia a las paredes es grande comparada con el diámetro de la partícula, uno puede escribir [5, 8, 12, 13]:

$$\frac{1}{\mu_{\parallel}(z)} = 3\pi\eta\sigma_h \left(\frac{1}{1 + \frac{3}{8}\frac{\sigma_h}{2z+\sigma_h}} + \frac{1}{1 + \frac{3}{8}\frac{\sigma_h}{2(d-z)+\sigma_h}} - 1 \right). \quad (\text{B.1})$$

La difusión local es entonces:

$$D_{\parallel}(z) = \frac{k_B T}{3\pi\eta\sigma_h} \left(\frac{1}{1 + \frac{3}{8}\frac{\sigma_h}{2z+\sigma_h}} + \frac{1}{1 + \frac{3}{8}\frac{\sigma_h}{2(d-z)+\sigma_h}} - 1 \right)^{-1}. \quad (\text{B.2})$$

La difusión promedio es dada por:

$$\langle D_{\parallel} \rangle = \frac{1}{d} \int_0^d D_{\parallel}(z) dz. \quad (\text{B.3})$$

La solución completa es bastante complicada, pero en poros anchos ($d \gg \sigma_h$), se puede aproximar a:

$$\langle D_{\parallel} \rangle \approx \frac{k_B T}{3\pi\eta\sigma_h} \left[1 + \frac{3}{8} \frac{\sigma_h}{d} \ln \left(\frac{2d}{\sigma_h} \right) \right]. \quad (\text{B.4})$$

En el texto principal, nos referiremos a esta expresión como la relación de Stokes-Einstein, y la utilizaremos para calcular la viscosidad del líquido a partir de su coeficiente de difusión. En la práctica, usaremos la posición efectiva de la pared como origen y la distancia efectiva de la pared por d (sección 3.1 del texto principal)

B.3. Medidas experimentales de RMN

Para confirmar nuestros resultados de simulación, hemos intentado medir el coeficiente de difusión dentro de los nanotubos por medio de Resonancia Magnética Nuclear, RMN, siguiendo el protocolo descrito en la ref.[9], que utiliza RMN DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy) para medir experimentalmente el coeficiente de difusión.

Preparamos una suspensión de nanotubos “single walled” en agua. La suspensión se compone de 300 μl de agua destilada y 1 mg de nanotubos “single walled” abiertos por ambos extremos (proporcionados por Ionic liquid Technologies, O-SWCNT diámetro=1–2nm, longitud=1–3 μm) en un tubo de RMN de 5 mm. Para dispersar correctamente los nanotubos en agua, sonicamos la suspensión durante 6 horas.

B. Agua en confinamiento: Métodos numéricos y resultados experimentales

Cuadro B.1: Difusión de bulk D_{bulk} , viscosidad de bulk η_{bulk} y diámetro hidrodinámico efectivo $\sigma_h = k_B T / (3\pi\eta_{\text{bulk}} D_{\text{bulk}})$ en función de la temperatura para una densidad de 999,26 kg/m³. Datos extrapolados de la Ref. [1] (hemos ajustado los datos con las leyes de Vogel-Tammann-Fulchern).

T (K)	D_{bulk} ($\times 10^{-9}$ m ² /s)	η_{bulk} (mPa s)	σ_h (nm)
298	2.35	0.849	0.219
285	1.67	1.18	0.212
273	1.14	1.71	0.205
263	0.791	2.47	0.197
253	0.513	3.81	0.190
243	0.306	6.44	0.181

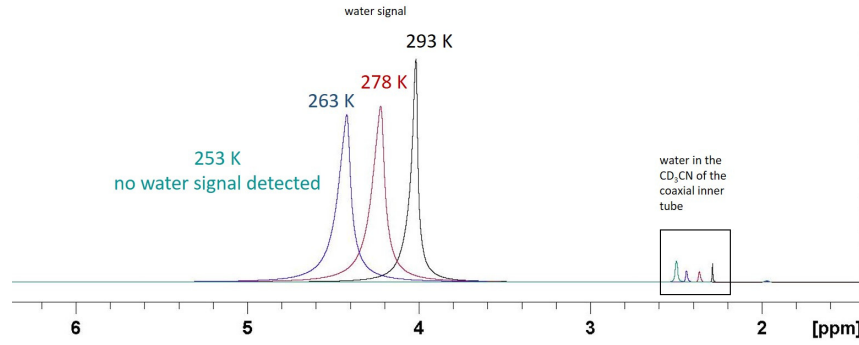


Figura B.2: Espectros ^1H de la suspensión de CNTs-agua a 293 K (curva negra), 278 K (curva roja), 263 K (azul oscuro) y 253 K (verde).

Después, insertamos la muestra en un tubo interior conteniendo CD₃CN necesario como patrón para las medidas de RMN. Estas medidas se realizaron en un espectrómetro de protón ^1H 1D NMR Bruker Advance 500 MHz spectrometer with 16 scans a las temperaturas: 293 K, 278 K, 263 K y 253 K. Posteriormente, llevamos a cabo experimentos RMN NMR DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy) a 500 MHz con el protocolo estándar Bruker DOSY (stebpgp1s), recogiendo treinta y dos espectros 1D ^1H con una duración del gradiente de $\delta = 1$ ms y un retardo de eco de $\Delta = 100$ ms. Los espectros de RMN se muestran en la Fig. B.2. Como se esperaba, la señal de agua se desplaza a la izquierda a bajas temperaturas. La la señal a 263 K muestra el ensanchamiento de la línea (como su señal en el experimento DOSY), señal de que la muestra contiene una mezcla de agua bulk y congelada.

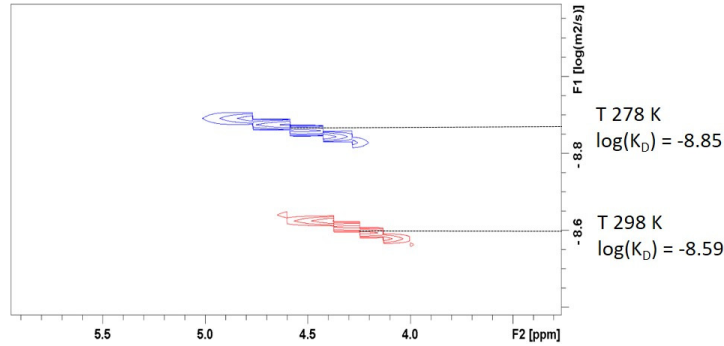


Figura B.3: Experimentos de DOSY RMN realizados a a 298 K (color rojo) y 278 K (color azul) superpuestos, donde $\log(K_D) = -8,85$ (a 278 K) y $\log(K_D) = -8,59$ (a 298 K).

da ($\log(K_D) = -(9,02 - 9,14)$) es decir $K_D = (9,5 * 10^{-10} - 7,2 * 10^{-10}) \text{ m}^2/\text{s}$. No se detectó señal a temperatura más baja de 253 K debido a la completa cristalización de la muestra. Sorprendentemente, siempre se observa un pequeño pico a la derecha que atribuimos a una pequeña cantidad de agua en el capilar de CD3CN.

Los resultados obtenidos del RMN DOSY se muestran en la figura B.3.

Como se indica en la Fig B.2, la suspensión es líquida a temperaturas hasta 263K. Como se muestra en la tabla B.2, los valores obtenidos del coeficiente de difusión a 298 K, 293 K y 278 K ($\log(K_D) = -8.59, -8.64, -8.85$, respectivamente) son consistentes con los reportados en la literatura para agua bulk.

T (K)	D(cm ² s ⁻¹)	D(cm ² s ⁻¹) Literatura
298	2.57×10^{-5}	2.29×10^{-5} Ref.[3]
293	2.29×10^{-5}	2.02×10^{-5} Ref.[3]
278	1.41×10^{-5}	1.31×10^{-5} Ref.[10]

Cuadro B.2: Comparación entre los valores experimentales obtenidos y los bibliográficos de difusión de agua bulk.

En la figura B.4 se presentan los resultados experimentales para agua bulk junto con los resultados de simulación para agua en los nanotubos “CNT-1” y “CNT-2” y con los resultados de la referencia [9].

A diferencia de este trabajo, Liu et al. [9] detectaron la señal de ^1H

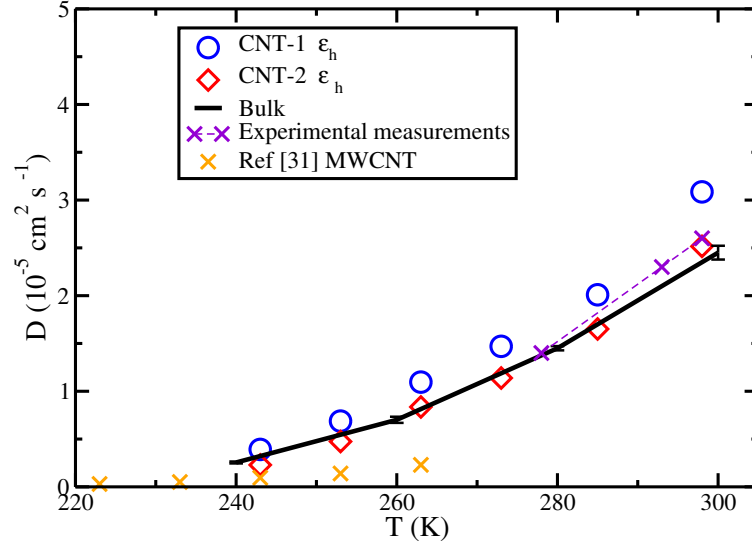


Figura B.4: Coeficiente de difusión de agua confinada en $CNT-1$ y $CNT-2$ (símbolos rojos y azules). Los símbolos morados son resultados de nuestros experimentos mientras que los naranjas son obtenidos de la referencia [9]. La línea negra representa los valores esperados para agua bulk.

RMN a temperaturas por debajo de 263 K: Los autores atribuyeron esta señal al agua en el interior de los nanotubos. Una posible diferencia entre los dos experimentos es la cantidad de agua, la cual no sería suficiente para ser detectada con nuestras condiciones. Aunque el diámetro de los nanotubos es similar en ambos experimentos (1 – 2 nm vs 2,3 nm en [9]) la longitud de los mismos es menor en los nuestros (1 – 3 μm vs 12 – 18 μm en [9]). Otra diferencia es que en nuestros experimentos hemos utilizado nanotubos single-wall, mientras que los autores de [9] utilizaron multiple walled.

Bibliografía

- [1] Pablo Montero de Híjes, Eduardo Sanz, Laurent Joly, Chantal Valeriani, and Frédéric Caupin. Viscosity and self-diffusion of supercooled and stretched water from molecular dynamics simulations. *arXiv preprint arXiv:1805.11957*, 2018.
- [2] A. Einstein. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Ann. Phys.*, 322(8):549–560, 1905.
- [3] Manfred Holz, Stefan R Heil, and Antonio Sacco. Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate 1h nmr pfg measurements. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2(20):4740–4742, 2000.
- [4] Gerhard Hummer, Jayendran C Rasaiah, and Jerzy P Noworyta. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube. *Nature*, 414(6860):188, 2001.
- [5] L Joly, C Ybert, and L Bocquet. Probing the Nanohydrodynamics at Liquid-Solid Interfaces Using Thermal Motion. *Phys. Rev. Lett.*, 96(4):046101, feb 2006.
- [6] H. M. Köhler, R. J. Bordin, da Silva B. L., and C. M. Barbosa. Breakdown of the stokes-einstein water transport through narrow hydrophobic nanotubes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19:12921–12927, 2017.
- [7] Guillaume Lamour, Ahmed Hamraoui, Andrii Buvailo, Yangjun Xing, Sean Keuleyan, Vivek Prakash, Ali Eftekhari-Bafrooei, and Eric Borguet. Contact angle measurements using a simplified experimental setup. *Journal of chemical education*, 87(12):1403–1407, 2010.
- [8] Eric Lauga and Todd M. Squires. Brownian motion near a partial-slip boundary: A local probe of the no-slip condition. *Phys. Fluids*, 17(10):103102, 2005.

BIBLIOGRAFÍA

- [9] Xin Liu, Xiulian Pan, Shanmin Zhang, Xiuwen Han, and Xinhe Bao. Diffusion of water inside carbon nanotubes studied by pulsed field gradient nmr spectroscopy. *Langmuir*, 30(27):8036–8045, 2014.
- [10] R Mills. Self-diffusion in normal and heavy water in the range 1-45. deg. *The Journal of Physical Chemistry*, 77(5):685–688, 1973.
- [11] Ian Moskowitz, Mark A Snyder, and Jeetain Mittal. Water transport through functionalized nanotubes with tunable hydrophobicity. *The Journal of chemical physics*, 141(18):18C532, 2014.
- [12] A Saugey, L Joly, C Ybert, J L Barrat, and L Bocquet. Diffusion in pores and its dependence on boundary conditions. *J. Phys. Condens. Matter*, 17(49):S4075–S4090, 2005.
- [13] Pauline Simonnin, Benoît Noetinger, Carlos Nieto-Draghi, Virginie Marry, and Benjamin Rotenberg. Diffusion under Confinement: Hydrodynamic Finite-Size Effects in Simulation. *J. Chem. Theory Comput.*, 13(6):2881–2889, 2017.

Efecto de concentración en C_V , C_p , κ_T y c evaluada en la pseudo-isócora

Para comparar los resultados obtenidos mediante simulaciones moleculares a diferentes concentraciones, seguimos la expresión 7.4 para estimar la velocidad del sonido a lo largo de la pseudo-isócora.

En primer lugar calculamos la capacidad calorífica a volumen C_V constante mostrada en la figura C.1-a a dos concentraciones: 0.7 M (línea naranja) y a $1,323 \text{ mol kg}^{-1}$ (línea azul). En esta figura, por encima de 273 K, ambos sistemas (0.7 M y $1,323 \text{ mol kg}^{-1}$) muestran el mismo comportamiento. A menores temperaturas ambas funciones presentan una ligera diferencia. Se observó un comportamiento similar también para C_p (Fig. C.1-b), donde la capacidad calorífica a presión constante es cualitativamente igual.

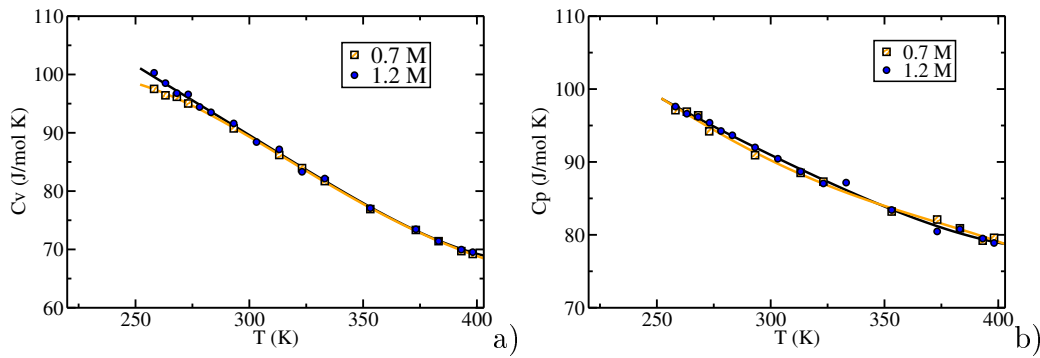


Figura C.1: Capacidad calorífica a volumen constante (panel-a) y presión constante (panel-b) calculados a lo largo de la pseudo-isócora (ver tabla 7.3) a concentraciones 0.7 M (cuadrados) y $1,323 \text{ mol kg}^{-1}$ (círculos).

Calculamos la compresibilidad isoterma (Fig. C.2) para ambas concen-

traciones. A baja concentración (0.7 M) κ_T no alcanza un máximo en el rango de temperaturas estudiado pero se aprecia una tendencia a crecer a menores temperaturas. A una concentración mayor ($1,323 \text{ mol kg}^{-1}$), la compresibilidad presenta un claro máximo. Se puede suponer que, a menores concentraciones este máximo se desplaza a menores temperaturas. Este análisis, muestra que la concentración de sal afecta notablemente a la compresibilidad isotérmica.

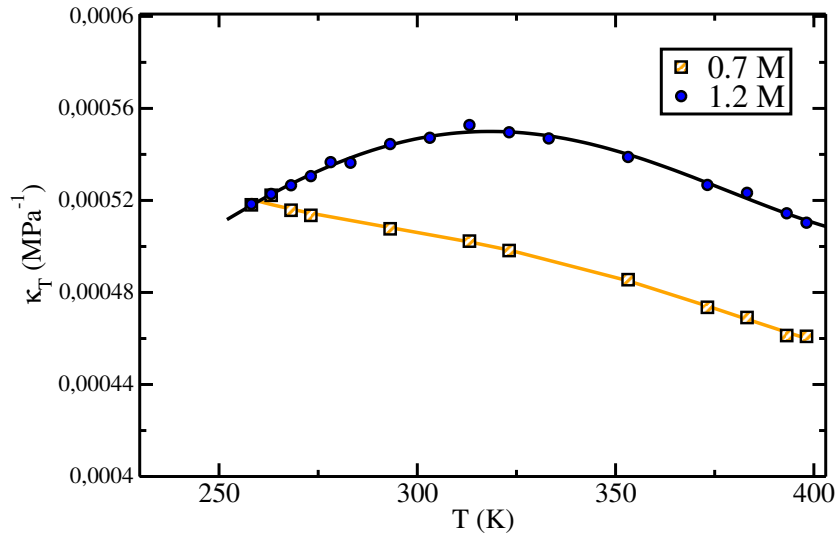


Figura C.2: Compresibilidad isotérmica en función de la temperatura calculada para el modelo Madrid en condiciones pseudo-isócoras (ver tabla 7.3) a concentraciones 0.7 M (cuadrados naranjas) y $1,323 \text{ mol kg}^{-1}$ (círculos azules).

Con los resultados de C_V , C_p y κ_T obtenidos previamente, (figuras C.1-a, C.1-b y C.2 respectivamente), utilizamos la ecuación 7.4 para estimar la velocidad del sonido c (mostrada en la figura C.3).

Aunque no hay una clara influencia de la concentración en las capacidades caloríficas, κ_T es la propiedad más relevante a la hora de calcular la velocidad del sonido como se demostró en la Ref. [1]. El desplazamiento del máximo de κ_T a alta concentración de sal ($1,323 \text{ mol kg}^{-1}$), mostrado en la figura C.2, puede causar un desplazamiento de c . En la figura C.3, se muestra la velocidad del sonido calculada de 220 K a 373 K. Representamos la velocidad del sonido calculada para una disolución de NaCl 0.7 M (línea naranja) y para $1,323 \text{ mol kg}^{-1}$ (línea azul). Observamos una clara discrepancia entre ambos ajustes justificada por el desplazamiento de κ_T . A una alta concen-

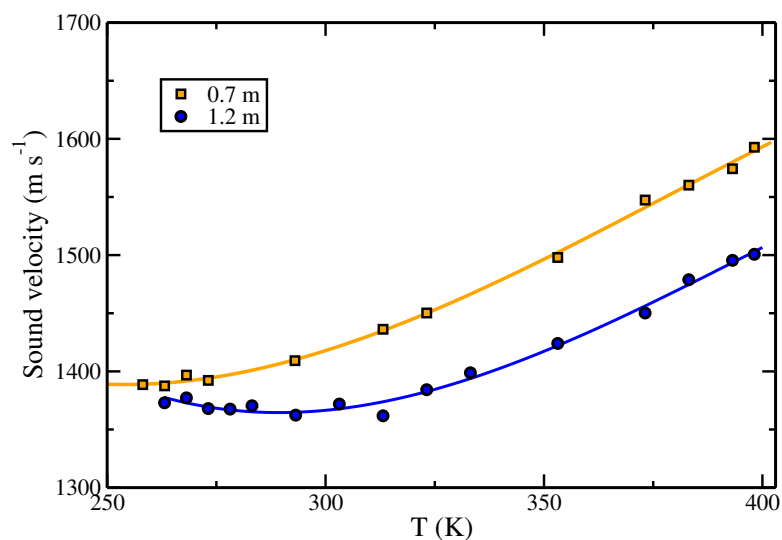


Figura C.3: Velocidad del sonido calculada desde $T = 220$ K a $T = 373$ K en la pseudo-isócora (tabla 7.3) con el modelo Madrid a dos concentraciones de sal: 0.7 M (cuadrados y línea naranja) y $1,323 \text{ mol kg}^{-1}$ (círculos y línea azul).

tración hay un mínimo de c a $T = 283$ K mientras que a 0.7 M no se aprecia ningún mínimo, aparentemente alcanzado a menores temperaturas.

C. Efecto de concentración en C_V , C_p , κ_T y c evaluada en la pseudo-isócora

Bibliografía

- [1] Miguel A González, Chantal Valeriani, Frédéric Caupin, and José LF Abascal. A comprehensive scenario of the thermodynamic anomalies of water using the tip4p/2005 model. *The Journal of chemical physics*, 145(5):054505, 2016.